Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

180. BAND, 4. HEFT

MIT 10 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 27. APRIL 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie" erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 180 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Blažek, J., J. Doležal und J. Zýka, Indirekte potentiometrische Bestimmung von Zink, Silber, Indium und Halogenen mit Hydrochinon 241

Wedepohl, K. H., Die Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse von geochemischen Proben auf Elemente der Ordnungszahlen 25—40. Mit 6 Textabbildungen 246

Gupta, Y. K., Iodometric Determination of Persulphate in Sulphuric Acid Solution 260

Toperczer, J., Bestimmung von Calcium, Strontium, Barium und Kalium im Bindematerial mikrokristalliner Leuchtpulverschichten 265

Prakash, D., and D. N. Tewari, Simultaneous Determination of Calcium, Magnesium and Sulphate in Gypsum by Ethylenediamine Tetraacetic Acid 268

Rao, K. Bhaskara, Volumetric Estimation of Metals via Precipitation with Organic Reagents. Permanganometric Determination of Nickel Precipitated by Dimethylglyoxime 271

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für analytische Chemie der Karlsuniversität Prag, Tschechoslowakei

Indirekte potentiometrische Bestimmung von Zink, Silber, Indium und Halogenen mit Hydrochinon

Von

JAROSLAV BLAŽEK, JAN DOLEŽAL und JAROSLAV ZÝKA

(Eingegangen am 5. Dezember 1960)

In einer unserer früheren Arbeiten[3] über Titrationen mit Hydrochinon als beständigem reduktometrischem Reagens haben wir auf die Möglichkeit einer direkten Titration von Hexacyanoferrat(III) unter visueller Indikation mit Ferroin aufmerksam gemacht. Die Bestimmung verlangt ein stark saures Medium, nämlich etwa 50%ige Schwefelsäure. In schwach sauren Lösungen verläuft die Reaktion nicht oder nur sehr langsam. Wenn aber in der Cyanoferrat(III)-lösung Ionen von solchen Schwermetallen anwesend sind, die mit Cyanoferrat(II) Niederschläge bilden, kann das Oxydations-Reduktionspotential des Systems auch in schwach sauren Lösungen soweit erhöht werden, daß das Cyanoferrat(III) mit Hydrochinon leicht reagiert. Der Verbrauch an Hydrochinon entspricht dann der Menge der Schwermetallionen, denn diese binden das durch Reduktion entstandene Cyanoferrat(II) und erteilen dadurch dem System ein stark positives Potential. Nach Zugabe des ersten Überschusses an Hydrochinon steigt die Cyanoferrat(II)-ionenkonzentration plötzlich an, wodurch auch das Potential des Systems Cyanoferrat(II)/Cyanoferrat(III) plötzlich negativer wird. Diese Änderung kann gut potentiometrisch indiziert werden. Wie im 1. Teil dieser Arbeit beschrieben wird, ist so die Bestimmung von Zink, Silber und Indium auch in Anwesenheit einiger anderer Ionen gelungen. Versuche, auf der gleichen Grundlage Nickel, Kobalt, Mangan, Cadmium, Blei, Kupfer, Molybdän und Uran zu bestimmen, bleiben jedoch ohne Erfolg.

In dem 2. Teil der Arbeit wird die Reaktion von Cyanoferrat(II) mit freien Halogenen, sowie mit einigen ihrer Verbindungen ausgenützt. Cyanoferrat(III), das durch Oxydation von Cyanoferrat(II) gebildet wird, kann dann durch direkte Titration mit Hydrochinonmaßlösung bestimmt werden. Der Verbrauch an Hydrochinon entspricht der Menge der Halogene oder ihrer Verbindungen. Gute Erfahrungen mit Titrationen dieser Art haben bereits früher ERDEY u. Mitarb. gemacht[3,4], die Ascorbinsäure als Maßreagens benutzten.

Experimenteller Teil

Reagentien. 0,1 n Hydrochinonmaßlösung wurde durch Lösen von 5,5055 g der reinen Substanz in Wasser hergestellt, dem vor dem Auffüllen zu 1 Liter 25 ml konz. Schwefelsäure zwecks Erhöhung der Beständigkeit der Lösung zugegeben wurden. Die Titerstellung erfolgte wie früher[6,8] beschrieben durch Titration mit einer $K_2Cr_2O_7$-Standardlösung in einem Medium von 20% Schwefelsäure mit Diphenylamin als Indicator.

Weitere Maßlösungen wurden aus den reinsten Substanzen hergestellt und durch geläufige Methoden eingestellt.

Eine 0,01 m Indium(III)-sulfatlösung wurde gewonnen, indem man 0,2869 g fein gepulvertes metallisches Indium (99,95%ig) mit je 20 ml 2 n Schwefelsäure dreimal bis fast zur Trockne abdampfte, den Rückstand in Wasser löste und die Lösung nach Ansäuern mit einigen Tropfen Perchlorsäure in einem 250 ml-Meßkolben mit redestilliertem Wasser auffüllte.

Apparatur. Die potentiometrischen Titrationen wurden mit einem elektronischem Voltmeter der Fa. „Ryska" durchgeführt. Die Lösungen wurden magnetisch gerührt. Als Vergleichselektrode diente die gesätt. Kalomelelektrode, die Indicationselektrode war aus Platin.

Titration von Cyanoferrat(III) mit Hydrochinon

Ebenso wie die visuelle Bestimmung von Cyanoferrat(III) mit Hydrochinon unter Verwendung von Ferroin als Indicator[8] verläuft nach unseren Versuchen auch die potentiometrische Titration nur in stark saurem Medium zufriedenstellend. Es ist möglich, Mengen von 2—200 mg $K_3Fe(CN)_6$ in 30—60%iger Schwefelsäure mit 0,1—0,01 n Hydrochinonlösungen zu titrieren. Die Fehler überschreiten nicht $\pm 0{,}5\%$. Die Potentiale stabilisieren sich bei der Titration praktisch sofort, die Potentialänderung im Äquivalenzpunkt ist groß.

Indirekte Bestimmung von Schwermetallen

Bestimmung von Zink. Als Resultat der Verfolgung des Einflusses des p_H-Wertes der Lösung, des Überschusses an Cyanoferrat(III) und der Temperatur auf den Reaktionsverlauf sind die folgenden optimalen Bedingungen für die Titration von Zinkionen ermittelt worden:

Zu einer Lösung, die 1—250 mg Zn^{2+} in 50 ml Volumen enthält, werden 1—2 ml 2 n Schwefelsäure, 10 ml einer 20%igen K_2SO_4-Lösung und nach Erwärmen (auf 70° C) 2—15 ml 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung (je nach der Zn^{2+}-Menge) zugegeben. Es wird mit 0,01—0,1 n Hydrochinonlösung unter potentiometrischer Indikation titriert. Das Potential stabilisiert sich sehr schnell, die Potentialänderung im Äquivalenzpunkt ist groß.

Die Zugabe von K_2SO_4 und die erhöhte Temperatur dienen dazu, die Ausflockung des entstehenden $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$-Niederschlages zu erleichtern. Die Bestimmung verläuft am besten in 0,01—0,1 n H_2SO_4-Lösungen, kann aber auch in nicht angesäuerten Lösungen durchgeführt werden. Bei höheren Säurekonzentrationen wird der Niederschlag teilweise gelöst, wodurch Fehler entstehen. Die Zusammensetzung des entstehenden Niederschlages ist dieselbe wie bei direkten visuellen oder elektrometrischen Titrationen von Zink mit Cyanoferrat(II).

Einfluß von Fremdionen. Wie es vorauszusehen war, stört eine Reihe von Ionen die Bestimmung von Zink dadurch, daß sie selbst schwer lösliche Cyanoferrate bilden. Der störende Einfluß von Pb und alkalischen Erden (Ca, Ba, Sr) wird durch die anwesende Schwefelsäure eliminiert, die die Metalle als schwer lösliche Sulfate fällt. Die Zinkbestimmung gelingt so noch in Anwesenheit des 10fachen Blei- oder des 15fachen Ca-, Sr- oder Ba-Überschusses. Nach Zugabe von KBr stört auch Ag in 5fachem Überschuß nicht. Alkalimetalle und Mg beeinträchtigen die Zn-Bestimmung im Verhältnis 1:20 nicht. Al ist nur bis zu dem Verhältnis Al:Zn = 1:1 zulässig. In Gegenwart von ÄDTA und wenn am Anfang der Bestimmung p_H 2—3 ist, kann die Zn-Bestimmung auch in Gegenwart eines 5fachen Überschusses an Ni durchgeführt werden. Unter den Anionen stören selbst extreme Zugaben von Halogeniden, Sulfaten, Phosphaten und Nitraten nicht.

Zu den Elementen, die die Zn-Bestimmung schon in kleinen Konzentrationen unmöglich machen, gehören unter anderem Hg, Sb, Cd, Sn, Cu, Co und Mn.

Tabelle. *Bestimmung von Zink durch Titration mit 0,1 n Hydrochinonlösung in Gegenwart von Fremdionen*

Kationen zugegeben mg	Zn		Abweichung in	
	gegeben mg	gefunden mg	mg	%
Pb^{2+}: 30	53,81	53,70	− 0,11	− 0,20
300	26,90	27,12	+ 0,22	+ 0,80
Ca^{2+} 40	5,38	5,35	− 0,03	− 0,55
400	26,90	26,74	− 0,16	− 0,60
Ba^{2+}: 40	10,76	10,86	+ 0,10	+ 0,95
400	26,90	26,78	− 0,12	− 0,45
Sr^{2+}: 20	5,38	5,32	− 0,06	− 1,05
200	10,76	10,80	+ 0,04	+ 0,35
Mg^{2+}: 60	10,76	10,75	+ 0,01	− 0,10
600	26,90	26,80	− 0,10	− 0,35
Na^{+}: 60	53,81	53,42	− 0,39	− 0,75
600	26,90	26,81	− 0,09	− 0,35
K^{+}: 60	10,76	10,69	− 0,07	− 0,65
600	26,90	26,93	+ 0,03	+ 0,10
Ag^{+}: 25	10,76	10,71	− 0,05	− 0,45
250	53,81	53,70	− 0,11	− 0,20
Al^{3+}: 30	26,90	26,96	+ 0,06	+ 0,25
60	53,81	53,30	− 0,51	− 0,95

In der Tabelle sind einige Beispiele von Zn-Bestimmungen in Gegenwart von nicht störenden Elementen angeführt.

Bestimmung von Silber. In der Literatur ist eine ganze Reihe von Titrationsmethoden mit potentiometrischer oder polarometrischer Indi-

kation beschrieben, bei denen die Reaktion von Silberionen mit Cyanoferrat(II) ausgenützt wird. Je nach den Reaktionsbedingungen fällt entweder $Ag_4Fe(CN)_6$ oder $KAg_3Fe(CN)_6$ als Niederschlag. Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen bildet sich, wie die Versuche gezeigt haben, stets $KAg_3Fe(CN)_6$ als Reaktionsprodukt.

Für die Silberbestimmung hat sich die folgende *Arbeitsweise* am besten bewährt: Zu einer Lösung, die 1—200 mg Ag^+ in einem Volumen von etwa 50 ml enthält und die einen p_H-Wert von 3—4 hat, werden 1—10 ml 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung (je nach der Menge von Ag^+) und 3—5 ml einer Mischung (3:1) von 0,1 n Salpetersäure und 0,1 n Ammoniak zugegeben und es wird bei Laboratoriumstemperatur mit 0,1 n Hydrochinonlösung titriert. Das Potential stellt sich verhältnismäßig langsam ein, in der Nähe des Äquivalenzpunktes muß nach jeder Zugabe an Maßlösung 2—3 min gewartet werden. Der durchschnittliche Fehler der Bestimmung überschreitet nicht $\pm 0{,}5\%$. Erhöhung der Temperatur während der Titration wirkt sich ungünstig auf den Verlauf der Bestimmung aus, und es wird dadurch der Verbrauch an Hydrochinonmaßlösung erhöht.

Die Bestimmung von Silberionen wird durch Alkalimetalle und Magnesium in 10fachem, durch alkalische Erden sowie Pb (in Gegenwart von H_2SO_4) in 5fachem Überschuß nicht gestört. Sulfat- und Nitrationen stören auch in großen Mengen nicht. Von den geläufigen Metallen stören: Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Hg und Cu, von Anionen stören besonders Cl^-, Br^- und J^-.

Bestimmung von Indium. Aus einer Indium(III)-salzlösung wird durch Cyanoferrat(II) ein in Essig-, Salpeter- und verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslicher Niederschlag ausgeschieden, dessen Zusammensetzung nach der Mehrzahl der Literaturangaben[1,2,5] der Formel $In_5K[Fe(CN)_6]_4$ entspricht. Nur in einer Arbeit[7] wird das Entstehen von $In_4[Fe(CN)_6]_3$ angenommen.

Unsere Versuche zur indirekten Bestimmung von Indium mit Hydrochinon führen durchweg zu der Formel $In_5K[Fe(CN)_6]_4$. Die Bestimmung kann in einem Medium von 0,01—0,1 n Schwefelsäure oder in nicht angesäuerter Lösung durchgeführt werden. Bei höheren Säurekonzentrationen wird der Niederschlag zum Teil gelöst. Bei Zugabe von Cyanoferrat(III) zu einer Indium(III)-salzlösung entsteht kein Niederschlag, da Indiumcyanoferrat(III) leicht löslich ist. Läßt man zu dieser Lösung die Hydrochinonmaßlösung zufließen, so scheidet sich ein feiner weißer Niederschlag aus, der sich schnell absetzt und die Elektroden nicht überzieht. Die Potentialänderung im Äquivalenzpunkt ist groß; das Potential stabilisiert sich selbst in der Nähe des Äquivalenzpunktes genügend schnell. Bei Temperaturen um 60°C verläuft die Reaktion deutlich rascher, die Potentialstabilisation erfolgt dann praktisch augenblicklich. Der durchschnittliche Fehler der Bestimmung beträgt $\pm 0{,}32\%$.

Von Fremdionen stören die In-Bestimmung nicht: Na, K und Mg im Verhältnis 1:100, Pb, Ca, Sr und Ba (in Gegenwart von H_2SO_4), im

Verhältnis 1:50, Silber (in Gegenwart von KBr) ebenfalls im Verhältnis 1:50. Von Anionen stören Nitrate, Sulfate, Chloride und Bromide nicht. Dagegen verhindern Zn, Hg, Cd, Cu, Ni, Co, Mn, As und Sb schon in kleinen Mengen die In-Bestimmung.

Die folgende *Arbeitsvorschrift* hat sich bewährt: Die Lösung, die 0,5—50 mg In in einem Volumen von 50 ml enthält, wird mit 1—2 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert und auf 60—70° C erwärmt. Nach Zugabe von 1—5 ml 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung wird mit Hydrochinonmaßlösung titriert.

Indirekte Bestimmung der Halogene und ihrer Verbindungen

Die maßanalytische Bestimmung der Halogene und ihrer Verbindungen mit Hydrochinon ist schon in der ersten Arbeit dieser Reihe beschrieben worden[8]. Chlor, Brom, Hypochlorite, Bromate und Jodate werden in saurem Medium titriert, dagegen verläuft die Reduktion von Jod in Natriumhydrogencarbonatlösung. Die Titration von Brom, Bromat bzw. Hypobromit muß so schnell als möglich durchgeführt werden, damit neben der Oxydation von Hydrochinon zu Chinon nicht zugleich eine Substitutionsreaktion durch freies Halogen stattfindet.

In der vorliegenden Arbeit umgehen wir diese Schwierigkeit durch eine indirekte Arbeitsweise, indem wir das Cyanoferrat(II)-ion mittels Brom, Chlor oder Hypochlorit zu Cyanoferrat(III) oxydieren, das dann mit Hydrochinon titriert wird. Die Bestimmung von Jod und Jodat ist nicht möglich, da die Titration des entstandenen Eisen(III)-cyanids mit Hydrochinon in stark saurem Medium verlaufen muß, in dem das in alkalischer Lösung entstandene Jodid wieder in Jod übergeht.

Arbeitsvorschrift. Zu einer Lösung der Probe, die in 25 ml Volumen 5—200 mg Br_2, 3—50 mg Cl_2, 15—150 mg ClO^- oder BrO^-, oder 4—50 mg BrO_3^- enthält, wird 1 g $K_4Fe(CN)_6$ gegeben. Nach Auflösen und Durchmischen versetzt man mit 50—70 ml 50%iger Schwefelsäure und titriert dann mit 0,1 n Hydrochinonmaßlösung unter potentiometrischer Kontrolle. Der durchschnittliche Fehler der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,29% Cl_2, $\pm$ 0,27% Br_2, $\pm$ 0,24% ClO^-, $\pm$ 0,26% BrO^- bzw. $\pm$ 0,18% BrO_3^-.

Zusammenfassung

Es werden die Bedingungen für die indirekte potentiometrische Bestimmung einiger Schwermetalle angegeben, bei der zu einer Lösung des Ions ein Cyanoferrat(III)-überschuß zugegeben und die Lösung mit Hydrochinonmaßlösung titriert wird. Das durch die Reduktion entstehende Cyanoferrat(II) reagiert mit dem Schwermetall unter Bildung des entsprechenden Niederschlages. Das Ende der Titration wird durch den ersten Überschuß von Cyanoferrat(II) in der Lösung angezeigt, der eine starke Potentialänderung im Redox-System Cyanoferrat(II)-Cyanoferrat(III) hervorruft. Die Methode eignet sich für die Bestimmung von Zink, Silber und Indium und hat sich in diesen Fällen auch in Gegenwart einiger Fremdionen bewährt. Versuche, in ähnlicher Weise Ni, Co, Mn, Cu, Cd, Pb, Mo und U zu bestimmen, blieben ohne Erfolg.

Dagegen konnte eine potentiometrische Methode zur indirekten Bestimmung von Chlor, Brom, Hypochlorit, Hypobromit und Bromat ausgearbeitet werden, bei der zu der Probelösung ein Überschuß an Cyanoferrat(II) zugegeben und die äquivalente Menge Cyanoferrat(III), das durch die Oxydation entsteht, mit Hydrochinonmaßlösung titriert wird.

Literatur

[1] BRAY, U. B., u. H. D. KIRCHMAN: J. Amer. chem. Soc. **49**, 2739 (1927). — [2] DOLEŽAL, J., u. J. ZÝKA: Collect. czechoslov. chem. Commun. (im Druck). — [3] ERDEY, L., u. L. PÓLOS: diese Z. **153**, 401 (1956). — [4] ERDEY, L., u. G. SVEHLA: diese Z. **150**, 407 (1956); **167**, 164 (1959). — [5] HOPE, H. B., M. ROSS u. J. F. SKELLY: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 51 (1936); vgl. diese Z. **109**, 42 (1937). — [6] KLUH, I., J. DOLEŽAL u. J. ZÝKA: diese Z. **177**, 14 (1960). — [7] NIMER, E. L., R. E. HAMM u. G. L. LEE: Analyt. Chemistry **22**, 790 (1950); vgl. diese Z. **134**, 134 (1951/52).

Doz. Dr. JAROSLAV ZÝKA, Institut für analytische Chemie der Karlsuniversität, Prag 2, Albertov 2030 (Tschechoslowakei)

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen

Die Röntgen-Fluorescenz- Spektralanalyse von geochemischen Proben auf Elemente der Ordnungszahlen 25—40

Von

KARL HANS WEDEPOHL

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1960)

Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Methoden sind vor allem für die Analyse von Gesteinen entwickelt worden. Sie sind ohne weiteres auf technische Proben ähnlicher chemischer Zusammensetzung anwendbar. Über Erfahrungen mit der Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse von Metallen wurde bereits in mehreren Arbeiten berichtet (siehe z. B. BRISSEY[6,7]; WERNER[27]; DODDS u. a.[10]; REITH u. a.[23]; SAUTIER[25]; KRÄCHTER[15]; NOAKES[20]; WITTIG[28]). Die hier entwickelten Methoden sollen am Beispiel von Elementen der Ordnungszahl 25—40 erklärt werden, weil die röntgenspektralanalytischen Verfahren in deren Bereich bisher die optimale, für Spurenanalysen ausnutzbare Nachweisempfindlichkeit haben.

Die mitgeteilten Untersuchungen wurden mit der Zusatzeinrichtung für Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse und dem Vakuumspektrographen von Philips ausgeführt. Die Hochspannung wurde mit dem Gleichspannungs-Röntgenapparat Müller Mikro 111 erzeugt. Aufbau und Wirkungsweise einer Apparatur für Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse mit Geiger-Müller-Zählrohr wurde bereits

in einer vorausgehenden Arbeit beschrieben (WEDEPOHL[26]). Zum Studium der physikalischen Grundlagen und technischen Entwicklung sei auf die in den letzten Jahren erschienene entsprechende Literatur verwiesen (siehe unter anderem FRIEDMAN u. a.[13], LANG[18]; PARRISH[21]; DOWLING u. a.[11]: BIRKS[4]; LIEBHAFSKY u. a.[19]).

Die Vorteile der Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse seien wie folgt zusammengefaßt:

a) Gute Reproduzierbarkeit im Konzentrationsbereich von chemischen Hauptkomponenten und von Spurenbestandteilen. Mittlerer Fehler der Einzelmessung allgemein kleiner als bei optisch-spektralanalytischen Methoden ($\leqq 5\%$).

b) Spezifischer Einfluß der Grundsubstanz auf die Anregung der Analysenlinien meist völlig ausschaltbar (innerer Standard).

c) Analyse ohne Zerstörung der Probe möglich.

d) Proben können fest und flüssig sein.

e) Linienarmes Spektrum.

f) Geringerer Zeitaufwand als bei chemischen Methoden mit Aufschluß.

Diese Vorteile beziehen sich hauptsächlich auf den Vergleich mit Verfahren der optischen Spektralanalyse. Als wesentlicher Nachteil der Röntgenmethoden ist die geringere *Nachweisempfindlichkeit* für eine Reihe von Elementen zu erwähnen. In Tab. 1 sind die durchschnittlichen Nachweisempfindlichkeiten für die Elemente 25—40 in verschiedenartigen Gesteinsproben unter Anwendung von Routinemethoden A. der optischen und B. der Röntgen-Spektralanalyse verglichen worden:

A. Bogen-Emissions-Spektralanalyse; 20 mg Probe, gemischt mit 10 mg Graphit, verdampft aus vorgeformter Elektrode: United Carbon 1588 als Anode; Gleichstrom: etwa 10 A; Photoemulsion Kodak III0; Belichtungszeit 60 sec.

B. Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse; Anregung: W-Anode 50 kV, 20 mA; bestrahlte Probenfläche: etwa 500 mm^2; Grundsubstanz der Probe: Quarzpulver; Analysatorkristall: LiF; Strahlungsdetektor: Thallium-aktivierter NaJ-Scintillationszähler, Impulsfrequenzmessung bei Zählraten von > 10000 Impulsen.

Damit ein Anhalt für die Verwendung der Methoden zur Gesteinsanalyse besteht, sind in der dritten Spalte Angaben über die durchschnittliche Häufigkeit der Elemente in der oberen Erdkruste gemacht worden. Daraus ersieht man, daß Co, Ga, Ge, As, Se und Br in den häufigsten Gesteinstypen röntgenspektralanalytisch ohne Voranreicherung nicht nachgewiesen werden können. Für die meisten der genannten Elemente existieren auch chemische Methoden mit spektralphotometrischer Messung charakteristischer Absorptionen, für die bei rund 1 g Einwaage die Empfindlichkeit in mehreren Fällen noch größer ist als die der optischen Emissionsspektralanalyse. Ein Nachteil der chemischen Methoden ist der größere Zeitbedarf durch Aufschlüsse und Trennungsgänge.

Zur Ausführung bestimmter analytischer Probleme erlauben die in den letzten Jahren eingeführten, serienmäßig gebauten Apparaturen für Röntgenspektralanalysen drei wesentliche *Variationsmöglichkeiten* durch geeignete Auswahl: a) der Röhre, b) des Analysatorkristalls, c) des Strahlungsdetektors.

Tabelle 1. *Nachweisempfindlichkeiten der Elemente 25—40*

Element	A. Empfindlichkeit der optischen Spektralanalyse %	B. Empfindlichkeit der Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse %	Durchschnittliche Häufigkeit der Elemente in den Gesteinen der oberen Erdkruste %
Mn	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$
Fe	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$ (durch Fremdstrahlung der Röhre begrenzt)	3,5
Co	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-2} (in Abwesenheit von Fe: 10^{-3})	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Ni	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$
Cu	10^{-4}	10^{-3} (durch Fremdstrahlung der Röhre begrenzt)	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$
Zn	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$
Ga	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
Ge	10^{-3}	10^{-2} ($5 \cdot 10^{-3}$ bei Mo-Anode)	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
As	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
Se	gering	10^{-2} ($5 \cdot 10^{-3}$ bei Mo-Anode)	$9 \cdot 10^{-6}$
Br	gering	10^{-3}	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$
Rb	10^{-3} (Flammenphotometrie)	10^{-3}	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Sr	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$
Y	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$
Zr	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$

a) Die energiereiche Strahlung der *Röhre* soll in der Probe Eigenstrahlung erzeugen. Zur Verfügung stehen Röhren mit Wolfram-Molybdän-, Gold- und Kupferanoden. Angeregt wird mit der Bremsstrahlung und der charakteristischen Strahlung. Die Intensitätsverhältnisse der Bremsspektren der genannten Anodenelemente sind auf der kurzwelligen Seite der charakteristischen Spektren bei 50 kV Gleich-

spannung und Vergleich mit Mo folgende: W/Mo = 1,8; Au/Mo = 2,5. Am gebräuchlichsten ist augenblicklich die Wolframanode, die hier eine Mittelstellung einnimmt. Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, koinzidiert das charakteristische Wolfram-L-Spektrum in unserem Analysenbereich unauflösbar mit den K_α-Linien von Se und Ge und der Flanke der K_α-Linie von Ga. Bei Verwendung der Se- und Ga-K_β-Linien wird die Nachweisempfindlichkeit deutlich erniedrigt. Die K_α-Linien von Ga, Ge und Se haben dagegen keinerlei Koinzidenz mit der Eigenstrahlung

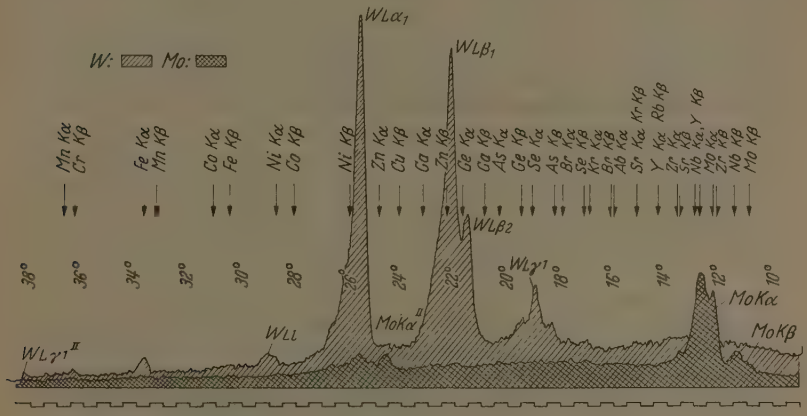


Abb. 1. Spektrum der Eigenstrahlung einer Wolfram- und einer Molybdänröhre, gestreut an SiO_2, und die Lage der Kα-Linien von verschiedenen Elementen. Winkelangaben in 2Θ, Untersetzung 16, Zeitkonstante 4

einer Molybdänröhre (Linien: MoK_α, MoK_β, MoK_α^{II}). Hier wird aber ZnK_α und ZrK_α gestört. Die Spurenanalyse auf Cr und Fe leidet in Konzentrationen unter 0,03%, und auf Cu in Konzentrationen unter 0,01% unter Fremdstrahlung aus den derzeit verfügbaren Röntgenröhren. Kürzlich wurde zur Chrom-Spurenanalyse eine Röhre mit Cu-Anode in Betrieb genommen, die frei von Fremdstrahlung ist.

b) Die nächste Variationsmöglichkeit liegt in der Auswahl des *Analysatorkristalls*. Wünschenswert ist für die Spurenanalyse ein gutes Streuvermögen des Kristalls über einen größeren Winkelbereich. Häufig wird zusätzlich große Dispersion verlangt, um möglichst viele benachbarte Linien auflösen zu können. Beide Eigenschaften schließen sich im optimalen Bereich gegenseitig aus, da Kristalle mit Atomen und Ionen hohen Streuvermögens große Netzebenenabstände haben und dadurch (Braggsche Beziehung) eine geringe Dispersion zulassen. Gewöhnlich werden Kristallplatten benutzt, die nach den folgenden kristallographischen Orientierungen geschnitten sind: Topas (101), LiF (100),

NaCl (100) und Quarz ($10\bar{1}1$). Die 2 d-Werte dieser Kristalle (Topas 3. Ordnung; LiF und NaCl 2. Ordnung) verhalten sich wie 2,712:4,028:5,639:6,686. Die drei zuletzt genannten Kristalle unterscheiden sich im Streuvermögen für den hier diskutierten Winkelbereich nicht erheblich ($<$ Faktor 10). Das beste Streuvermögen für K-Strahlung hat im Bereich der Elemente K (19)—Ga (31) der LiF-Kristall und im Bereich der Elemente Ge (32)—Ba (56) der NaCl-Kristall. Die mit dem LiF-Kristall erreichte Dispersion ist zumindest für die Trennung der Cu- und Zn-K_α-Linien von den benachbarten W-L_α-Linien unerläßlich. Der Topaskristall erlaubt im genannten Spektralbereich eine weitere Erhöhung der Dispersion um den Faktor 4—5, allerdings unter Verringerung der Intensität der gestreuten Strahlung. Diese Intensitätsverluste können für eine Reihe von Spurenanalysen nicht in Kauf genommen werden. Die Reflexion der Strahlung hängt stark von der Oberflächenbehandlung des Kristalls ab. So reflektiert ein geätzter LiF-Kristall kurzwellige Strahlung ($<$ 1,5 Å) besser als ein polierter; für langwellige Strahlung gilt das Gegenteil. Um möglichst große Auflösung benachbarter Linien zu erzielen, ist die Verwendung von Kristallen mit Mosaikbau und ähnlichen Fehlern zu vermeiden. Für bestimmte Probleme kann es wünschenswert sein, höhere Ordnungen von Reflexen zu unterdrücken. Dazu empfiehlt sich die Verwendung von Silicium- oder Germanium-Analysatorkristallen, geschnitten nach (111) (LAMBERT[17]).

c) Die Auswahl des *Strahlungsempfängers* richtet sich nach dem Spektralbereich der Analysenlinien und der gewünschten Nachweisempfindlichkeit. Detaillierte Beschreibungen von Konstruktionen und Wirkungsweise der gebräuchlichen Strahlungsdetektoren (Geiger-Müller-Auslösezähler, Scintillationszähler, Gasflußzähler und Proportionalzähler) finden sich in den schon erwähnten Artikeln von DOWLING u. Mitarb.[11], und von PARRISH[21]. Der Anwendungsbereich von Argongefüllten Geiger-Müller-Auslösezählrohren und NaJ-Scintillationszählern soll mit Abb. 2 erläutert werden. Es wurde die Nachweisempfindlichkeit bzw. die relative Intensität für eine Reihe von Elementen aufgenommen, deren K-Serien anregbar sind. Die Messungen für beide Kurven wurden mit dem in diesem Spektralbereich zweckmäßigen LiF-Kristall durchgeführt. Theoretisch sollte die Quantenausbeute für den Scintillationszähler mindestens 25% günstiger sein. Hier konnten bis zu minimalen Wellenlängen von etwa 0,8 Å (Zr) kaum Unterschiede in der Wirksamkeit der beiden Zählertypen festgestellt werden. Zu geringeren Wellenlängen hin als 0,8 Å nimmt die Empfindlichkeit des Geiger-Müller-Zählrohrs stark ab. Der Scintillationszähler hat dagegen für die K_α-Strahlung im Bereich der Elemente 31—48 (Ga—Cd) etwa gleiche Wirksamkeit. Die Abnahme der Nachweisempfindlichkeit vom Element 49 (In) an aufwärts zu höheren Ordnungszahlen ist durch Annäherung an

die Grenze der Anregbarkeit von K-Serien bei 50 kV Betriebsspannung zu erklären, die bei der Ordnungszahl 60 liegt. Von Einfluß ist auch die Absorption des Jods im Kristall des Scintillationszählers, das seine Absorptionskante bei der K_α-Linie des La (57) hat.

Die Abnahme der Empfindlichkeit im langwelligen Strahlungsbereich ist auf Absorption an Luft, Mylarfolien (Fenster der Kamera, Probenhalter) und dem Fenster des Zählers zurückzuführen. Durch Evakuierung der Kamera (etwa 1—10 mm Hg) ist die Nachweisempfindlichkeit

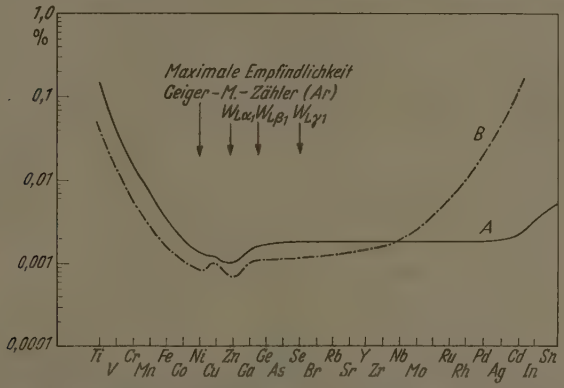


Abb. 2. Empfindlichkeitskurven. W-Anode; 50 kV; 20 mA; LiF-Kristall; Detektor: *A* Scintillationszähler, *B* Geiger-Müller-Zählrohr (Ar); Grundsubstanz der Proben: SiO_2

z. B. beim Ca um mindestens den Faktor 10 zu erhöhen. Evakuierung empfiehlt sich bei Strahlung von etwa 1,5 Å (NiK_α) Wellenlänge an aufwärts. Bei Verwendung von Gasflußzählern innerhalb von Vakuumkammern kann man auch die langwellige Strahlung etwa bis zur K_α-Linie des Elements 12 (Magnesium) registrieren. Zahlreiche Diagramme für die Absorption langwelliger Strahlung in Luft und die notwendige Evakuierung gibt Hoskins[14]. Die Empfindlichkeitsangaben der Abb. 2 gelten für den günstigen Fall einer wenig absorbierenden Grundsubstanz (Quarz) und die derzeitige Justierung eines Gerätes. Sie sollten deshalb nicht so sehr absolut wie relativ gewertet werden.

Der Scintillationszähler hat gegenüber dem Auslösezählrohr den großen Vorteil linearer Abhängigkeit zwischen Strahlungsintensität und Impulsfrequenz über einen großen Intensitäts- und damit Konzentrationsbereich. Die Totzeit zwischen zwei Impulsen ist beim Scintillationszähler kürzer als eine Mikrosekunde, beim Auslösezähler ungefähr 200 Mikrosekunden. Beim Geiger-Müller-Zählrohr werden im Bereich von 500—700 Impulsen/sec die Abweichungen von der Linearität zwischen Strahlung und Impulsfrequenz feststellbar.

Die Verwendung von Scintillations- und Proportionalzählern ermöglicht die Impulshöhendiskriminierung, d. h. energiespezifische Registrierung der Strahlung. Hierdurch kann man z. B. störende Linien höherer Ordnung im Analysenspektrum unterdrücken. Trotz seines durchschnittlich hohen Untergrundes hat der Scintillationszähler die besten Anwendungsmöglichkeiten. Ein Vorteil des Geiger-Müller-Zählers ist seine einfache Schaltung im Zählwerkskreis.

Weitere Variationsmöglichkeiten der Apparatur liegen in der Wahl von Röhrenstrom und -spannung; bei Spurenanalysen muß man allerdings meist bis zur Leistungsgrenze des Gleichspannungs-Röntgenapparates gehen (z. B. 50 kV und 20 mA). Wenn durch Koinzidenz störende Elemente wesentlich höhere Anregungsspannungen haben als die Analysenlinie, arbeitet man mit Röhrenspannungen, die zwischen den Anregungsspannungen der sich störenden Linien liegen. Für eine bestimmte Eichung müssen selbstverständlich die Anregungsbedingungen konstant gehalten werden. Ist man in einem linienarmen Spektralbereich nicht auf optimales Auflösungsvermögen angewiesen, kann man durch Entfernung des Kollimators vor dem Zählrohrfenster die Strahlungsintensität und damit die Nachweisempfindlichkeit erhöhen.

Durchführung der Analysen. *a) Qualitative Übersichtsanalysen mit Konzentrationsabschätzung* (halbquantitativ) werden an unbekannten Proben durch Registrierung der Zählrohrschwenkung (2Θ) und der jeweiligen Strahlungsintensität (gemittelte Impulse) ausgeführt. Dazu wählt man die Untersetzung der Impulsmittlung gerade so hoch, daß die Registrierung des statistischen Impulseinfalls mit Ausschlagsschwankungen der Schreiberfeder von 1—2 mm erfolgt. Eine weitgehende Glättung der statistischen Schwankungen erzielt man durch Wahl einer großen Zeitkonstanten. Hierzu ist allerdings eine Registrierung mit niedriger Winkelgeschwindigkeit des Goniometers erforderlich. Voraussetzung für alle Analysen ist eine genaue Eichung der Goniometerskala mit einem Standardpräparat. Die Identifizierung der Linien erfolgt nach Tabellenwerken, deren Angaben auf 2Θ (POWERS[22]) oder $n\lambda$ (SAGEL[24]) berechnet sind. Zur Abschätzung der Konzentrationen wird die Linienhöhe (Schreiberausschlag) in Diagrammen von Analysen- und Standardproben verglichen.

b) Zur quantitativen Analyse ist die Korrektur selektiver Absorptionen und Zählung größerer Impulszahlen nötig, als sie die Schreiberregistrierung bei rotierendem Kristall und Strahlungsdetektor zuläßt. Die Korrektur selektiver Absorptionen kann man dadurch erreichen, daß man die Grundsubstanz der Standardproben der der Analysenproben angleicht. Das ist bei der Analyse unterschiedlicher Probenarten sehr zeitraubend. Universell auf Proben unterschiedlicher Zusammensetzung anwendbar ist die Methode mit *innerem Standard*, mit der man meist größtmögliche Genauigkeit erreicht. Mit dieser Methode kann man bei richtiger Auswahl des Standardelementes die folgenden *systematischen Fehler* ausschalten: Schwächung der Analysenlinie durch Absorption (Absorptionskante von Bestandteilen der Grundsubstanz in langwelliger Nachbarschaft der Analysenlinie). Verstärkung der Analysenlinie durch Sekundärstrahlung (Absorptionskante der Analysenlinie in langwelliger Nachbarschaft einer stärkeren Linie der Grundsubstanz). Unterschiedliche Korngröße und Packungsdichte der nacheinander analysierten Substanzen im Probenhalter. Unterschiedliche Ausleuchtung der Probenfläche nach Röhren-

wechsel und Neujustierung. Schwankungen von Röhrenstrom und -spannung (Stabilisierung in der Einheit auf $\pm 0{,}5\%$). Zunehmende Absorptionsunterschiede mit steigender Wellenlänge bei Wechsel von Luftfeuchte, -druck und -temperatur.

Analysen- und Standardlinie sollen möglichst in gleicher Weise durch Einflüsse der Grundsubstanz, Absorption oder Verstärkung betroffen werden. Das Standardelement muß deshalb nahe bei der Analysenlinie liegen (ähnliche Wellenlänge, ähnliche Anregungsspannung). Analysen- und Standardlinie sollen ferner beide auf derselben Seite von Absorptionskanten störender Elemente liegen. Dasselbe gilt entsprechend für die Absorptionskanten dieser beiden Elemente in Beziehung zu störenden Linien der Grundsubstanz. Außerdem darf das Standardelement keine Koinzidenzen mit der ausgewählten Linie der Analysensubstanz haben. Diese Forderungen sind nicht immer zu erfüllen. Für mögliche Fehler durch unvermeidliche Abweichungen von den Regeln muß man Korrekturkurven aufnehmen, wie später an einem Beispiel gezeigt wird. Das Standardelement soll entweder in den zu erwartenden Proben in nicht nachweisbaren oder aber in bekannten Konzentrationen vorkommen. Für den ersten Fall muß man ein Standardelement in immer gleichen Mengen zumischen. Beim variablen inneren Standard bekannter Konzentration wird eine Schar von Eichkurven für einzelne Konzentrationsstufen (z. B. 1% 2% ... 10% des Standardelementes) aufgenommen; liegt der Gehalt des Standards für eine bestimmte Analyse zwischen diesen Stufen, so kann man bequem zwischen den nahe zusammenliegenden Kurven interpolieren.

In den meisten Fällen wird man einen inneren Standard in immer gleicher Konzentration zuzumischen haben, weil von der Analysensubstanz noch keine zuverlässigen chemischen Daten vorliegen. $0{,}1-1\%$ des Standardelementes sind meist günstige Konzentrationen, für die der Mischvorgang nicht zu langwierig ist und die sich nicht zu weit von den Gehalten des Analysenelementes unterscheiden. Selbstverständlich muß das Standardelement in einer wenig zersetzlichen, nicht hygroskopischen Verbindung vorliegen. Das Mischen erfolgt in Achat- oder Prokorundgefäßen, je nach möglicher Störung durch Spuren des Gefäßmaterials. Die Verwendung von Mühlen zum Mischen hat den Vorteil, daß die Korngrößen der schon zerkleinerten Analysensubstanz und des Standards einander angeglichen werden (siehe Analysenfehler). Bei Einwaagen von wenigen Gramm pulverisierter Substanzen sind 15—20 min meist ausreichend für die Herstellung einer genügend homogenen Mischung. Um die mit Standard versehenen Proben auch noch für andere Analysen verwenden zu können, empfiehlt es sich, für die Standardverbindungen spektralreine Substanzen auszuwählen (Johnson, Matthey „Specpure").

Da Eisen von den Elementen des diskutierten Spektralbereiches in Gesteinsproben gewöhnlich in höheren Konzentrationen als 1% vorkommt, muß auf seinen Absorptionseinfluß, d. h. die Lage seiner K-Absorptionskante zu den Analysenlinien besonders geachtet werden. Nach Tab. 1 sind die Elemente Ge, As, Se, Br und Mo in den meisten Gesteinen in sehr niedrigen Konzentrationen enthalten und würden sich deshalb als Standardelemente in unserem Analysenbereich eignen. So wurde a) für die Elemente Zn, Cu, aber auch für Ni, Fe und Mn das As (K_α) und b) für die Elemente Br, Rb, Sr, Y und Zr das Mo (K_α) als innerer Standard ausgesucht.

a) Von den erwähnten Elementen liegt Ni mit K_α am nächsten an der K-Absorptionskante des Fe. Wie die Lage der Eichpunkte in Abb. 3 zeigt, ist mindestens von $0-12\%$ Fe_2O_3, wahrscheinlich aber auch bis

24% Fe_2O_3 keine Abweichung von der Eichkurve zu erwarten. Ähnlich wurde der Einfluß von Eisen auf die Lage der Eichkurve für Cu/As im Bereich von 0—10% Fe_2O_3 und für Zn/As im Bereich von 0—24% Fe_2O_3 ohne Feststellung einer Abweichung durch Absorption überprüft. Die Lage der Cu-, Zn- und Fe-Eichkurven geht aus Tab. 2 hervor. Die Kurven für Cu und Zn sind im gleichen Konzentrationsbereich aufgenommen wie die für Ni und verlaufen dort gradlinig. Die Werte der 1. Spalte dieser Tabelle sind auch aus der Empfindlichkeitskurve *B* in

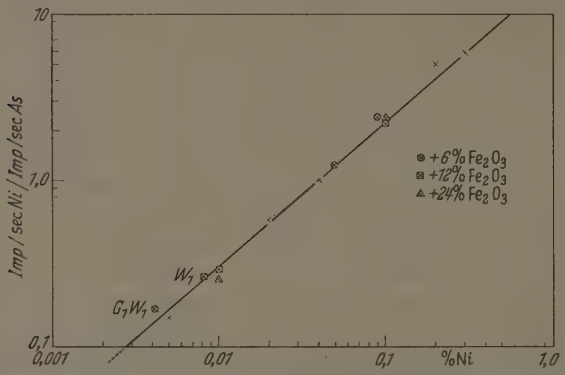


Abb. 3. Eichkurve für Nickel. LiF-Analysatorkristall; W-Röhre; 50 kV; 20 mA; Ar-Geiger-Müller-Zählrohr; innerer Standard 0,1% As_2O_3

Abb. 2 zu berechnen. Wieweit die Eichkurve für Eisen zu hohen Konzentrationen hin geradlinig bleibt, hängt von der Art des Strahlungsdetektors ab. Bei der Verwendung von Geiger-Müller-Zählrohren tritt schon bei der Strahlung einer Probe mit rund 7% Fe = 10% Fe_2O_3 der Einfluß der Totzeit auf die Proportionalität zwischen Strahlungsintensität und Impulsfrequenz (Grenze der Linearität bei etwa 800 Impulsen/sec) ein. Hier empfiehlt sich die Verwendung eines Scintillationszählers. Etwa unter 0,35% Fe verläuft die Eichkurve nicht geradlinig wegen der Fremdstrahlung der Röhre. Die Stärke der Fremdstrahlung kann sich mit dem Alter ändern.

Bei der Aufnahme der Eichkurve für Mn mit 0,1% As_2O_3-Standard stellt man eine Erhöhung der Mn-Intensität durch die Fluorescenzstrahlung des Fe aus der Analysensubstanz fest. Wie Abb. 4 zeigt, muß man für Mn eine Schar von Eichkurven mit dem Parameter des Eisengehaltes der Proben aufnehmen, wenn man As als Standard beibehalten will.

b) Die Zirkonium-Eichkurve der Abb. 5 soll ein Beispiel für die Elemente mit kurzwelligerer K_α-Strahlung und 0,1% Mo als innerem Standard sein. Die zur Aufnahme der Kurve verwendeten Eichproben

sind zum Teil aus spektralreinen Chemikalien hergestellt und zum Teil aus zuverlässig analysierten Standardsubstanzen ausgewählt worden.

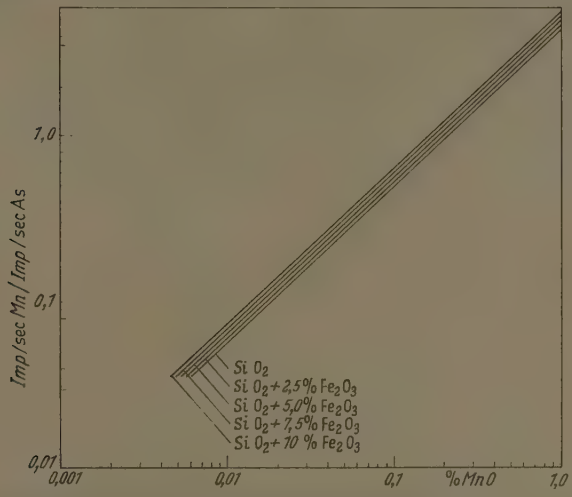


Abb. 4. Eichkurven für Mangan. LiF-Analysatorkristall; W-Röhre; 50 kV; 20 mA; Ar-Geiger-Müller-Zählrohr; innerer Standard 0,1% As_2O_3

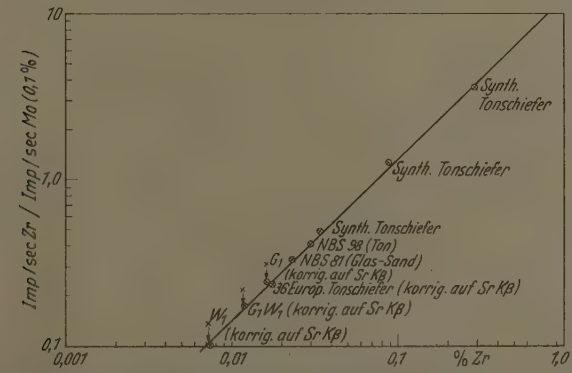


Abb. 5. Eichkurve für Zirkonium. Quarz-Analysatorkristall; W-Röhre; 50 kV; 20 mA; Ar-Geiger-Müller-Zählrohr; innerer Standard 0,1% Mo

„Synthetischer Tonschiefer" ist eine Grundsubstanzmischung, die in den chemischen Hauptkomponenten der mittleren Zusammensetzung von Tonschiefern entspricht. Dieser Grundsubstanz wurden 0,034; 0,088 und 0,29% Zr zugesetzt. Die Zr-Werte für die Standardproben NBS98

und 81 des U.S. National Bureau of Standards sind der ASTM-Special Techn. Publ.[3] entnommen. Die Daten für die Standardgesteine G1 (Granit) und W1 (Diabas) sind die Mittelwerte der von AHRENS u. FLEISCHER[2] gesammelten Ergebnisse von Spurenanalysen an diesen Proben. Da die Sr-K_β-Linie in unmittelbarer Nachbarschaft der Zr-K_α-Linie liegt, muß für Proben mit Sr-Gehalten von mehr als 0,01% eine Korrektur der Zirkoniumwerte vorgenommen werden. Die Differenz der Winkelablesung 2Θ für die genannten Linien beträgt beim Quarzkristall

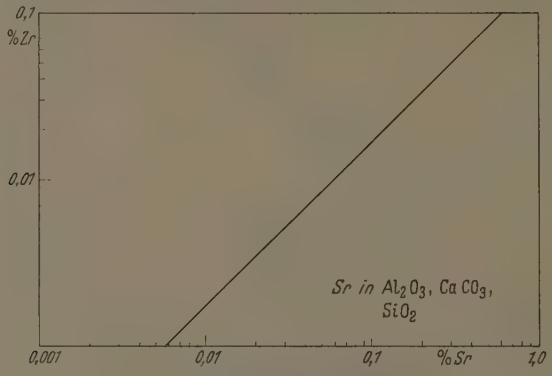


Abb. 6. Korrekturkurve für Zirkonium

0,09° und beim LiF-Kristall 0,15°. Die entsprechende Korrekturkurve für Quarz wurde mit künstlichen Standardmischungen und chemisch analysierten Gesteinen (DEGENHARDT[9]) aufgenommen (siehe Abb. 6). Die Notwendigkeit einer ähnlichen Korrektur ergibt sich für Yttrium durch die seiner K_α-Linie noch näher benachbarte RbK_β-Linie. An diesem Beispiel sollte die Möglichkeit der Korrektur bei nicht völlig getrennten Linien gezeigt werden. Grundsätzlich empfiehlt sich zur Zr- und Y-Analyse die Verwendung des LiF-Kristalls, der eine größere Dispersion hat. Die Eichkurven für Br, Rb, Sr, Y und Zr verlaufen im Bereich von 0,001—1 Gew.-% geradlinig und ihr Verlauf ergibt sich aus Tab. 2.

Um bei quantitativen Analysen möglichst *hohe Genauigkeit* zu erzielen, mißt man nicht registrierend mit rotierendem Detektor, weil selbst bei kleinen Winkelgeschwindigkeiten des Goniometers nur eine geringe Impulszahl auf die einzelne Linie entfällt. Die Impulsfrequenzmessung bei fixiertem Goniometerwinkel läßt die Zählung beliebig hoher Impulszahlen zu. Damit kann man je nach verfügbarer Zeit die Genauigkeit vorwählen. Zwischen der Quadratwurzel aus der Gesamtzahl der einfallenden Impulse und dem aus ihrer statistischen Verteilung entstehenden wahrscheinlichen Zählfehler besteht eine Proportionalität.

Zur Erläuterung sollen drei Beispiele für den wahrscheinlichen Fehler angegeben werden: Er ist in Prozent umgerechnet bei 182 Impulsen 5%, bei 4550 Impulsen 1% und bei 114000 Impulsen 0,2%. Um für die Registrierung von Linie mit Untergrund und den Untergrund (möglichst

Tabelle 2. *Fixierungspunkte und Steigungen einiger Eichkurven* (aufgenommen mit Geiger-Müller-Zählrohr)

Element und Linie	Fixierungspunkt: $\frac{\text{Impulsfrequenz Analysenelement}}{\text{Impulsfrequenz Standardelement}} = 1$	innerer Standard	Steigung	Kristall
Fe K_β	bei 0,54% Fe	0,1% As_2O_3	41,0°*	LiF
Ni K_α	bei 0,039% Ni	0,1% As_2O_3	41,0°	LiF
Cu K_α	bei 0,052% Cu	0,1% As_2O_3	41,5°	LiF
Zn K_α	bei 0,040% Zn	0,1% As_2O_3	46°	LiF
Br K_α	bei 0,049% Br	0,1% Mo	44°	Quarz
Rb K_α	bei 0,058% Rb	0,1% Mo	44,7°	Quarz
Sr K_α	bei 0,057% Sr	0,1% Mo	42,3°	Quarz
Y K_α	bei 0,067% Y	0,1% Mo	44°	Quarz
Zr K_α	bei 0,073% Zr	0,1% Mo	44,4°	Quarz

* Linear nur $> 0{,}3\%$ Fe.

gemittelt von 2 koinzidenzfreien Positionen neben der Linie) die gleiche Genauigkeit zu erzielen, mißt man die Impulsfrequenz durch Zeitzählung bei vorgewählter Impulszahl. Die Linienintensität ergibt sich aus der Differenz der Impulsfrequenzen der Linie mit Untergrund und des Untergrundes (unter Umständen korrigiert für die Linienposition). Die Form des Untergrundes unter der Linie kann man gewöhnlich aus einem Schreiberdiagramm der Probe konstruieren. Für die Eichdaten dieser Arbeit wurde jeweils dreimal die Zeit für die Registrierung von 12800 Impulsen gemessen.

Der *statistische Gesamtfehler* der Analyse setzt sich aus diesem Zählfehler, dem Instrumentenfehler (den zeitlichen Abweichungen von der mittleren Röhrenspannung und dem mittleren Röhrenstrom) sowie dem Probenfehler (Einwaage, Mischung und Einsatz) zusammen. Für die genannten Elemente liegt der relative mittlere Fehler der Einzelmessung bei Konzentrationen von 0,01—0,1% zwischen 3 und 5%. Damit erreicht man in Routinemethoden (Arbeitszeit für die Einzelbestimmung einschließlich Beimischung des Standards in der Größenordnung einer Stunde) eine Reproduzierbarkeit, die in der optischen Bogenspektralanalyse nur unter größerem Aufwand für einzelne Elemente zu erzielen ist. Der auf S. 247 erwähnte besondere Vorteil der röntgenspektralanalytischen Methoden liegt in dem niedrigen statistischen Fehler bei

Analysen auf chemische Hauptkomponenten. Als Beispiel werden die folgenden Eisenanalysen von Proben des U.S.National Bureau of Standards (NBS) angeführt:

1. Bauxit (N.B.S. 69a) 5,82% Fe_2O_3; relativer mittlerer Fehler der Einzelmessung (10 maßanalytische Bestimmungen nach der Methode von ZIMMERMANN-REINHARD): 1,05%.
2. Toniger Kalk (N.B.S. 1a) 1,63% Fe_2O_3; relativer mittlerer Fehler (11 gravimetrische Bestimmungen durch Sulfidfällung aus Ammoniumtartratlösung): 2,8%.
3. Ton (N.B.S. 98) 2,05% Fe_2O_3; relativer mittlerer Fehler (8 Bestimmungen; Methode wie 2.): 1,7%.

Ähnlich verteilen sich die Ergebnisse einer größeren Zahl von chemischen Eisenbestimmungen in den Standardgesteinen W_1 und G_1 (FAIRBAIRN u. a.[12]) um die Mittelwerte. Nach der hier beschriebenen Methode liegt der mittlere Fehler der röntgenspektralanalytischen Eisenbestimmung im N.B.S-Bauxit bei 2,5%. Eine Doppelbestimmung, die immer noch schneller durchgeführt werden kann als eine chemische Analyse mit Aufschluß, hat einen relativen Fehler von 1,8% und ist damit den zum Vergleich angeführten chemischen Methoden gleichwertig.

Zum Schluß sollen noch einige apparative Entwicklungen erwähnt werden, die für Analysen auf die hier erwähnten Elemente nützlich sein können. Es werden neuerdings die ersten in Serien gebauten Geräte eingeführt, die auf Dauerbetrieb bis 100 kV Röhrenspannung eingestellt sind und somit die Nachweisempfindlichkeit einer Zahl von Elementen erhöhen. Bisher ließen sich bei 50 kV- Spannung K-Linien von Elementen bis maximal zur Ordnungszahl 56 zu Spurenanalysen verwenden. Der Bereich der Anregung der K-Serien wird bei 100 kV Spannung bis etwa zum Element 75 ausgedehnt; allerdings wird das Spektrum mit der zunehmenden Linienzahl unübersichtlicher und reicher an Koinzidenzen.

Zur Analyse kleinerer Proben ohne wesentliche Verluste an Nachweisempfindlichkeit sind gebogene Analysatorkristalle zur Fokussierung des Röntgenstrahlenbündels (siehe u. a. ADLER u. AXELROD[1]) oder Kombinationen von Elektronenmikroskop und Röntgenspektrograph notwendig. Diese zuerst von CASTAING[8] angewendete Kombination läßt die elektrostatische Fokussierung des Elektronenstrahles auf Proben von minimal 1 μ^2 Fläche zu und ermöglicht die chemische Untersuchung kleinster Einschlüsse und ähnlicher Objekte. Die technische Ausführung und Anwendung einer solchen Konstruktion („Microprobe-analyzer") beschreiben u. a. BIRKS u. BROOKS[5].

Zusammenfassung

Zum Vergleich mit entsprechenden anderen Methoden werden wesentliche Eigenschaften der Röntgen-Fluorescenz-Spektralanalyse zusammengestellt (Anwendungsbereiche, Reproduzierbarkeit, Nachweisempfindlichkeit). Zum Erreichen optimaler Analysenbedingungen hat man die Auswahl zwischen Röhren mit verschiedenen Anoden, zwischen mehreren Analysatorkristallen und Strahlungsempfängern. Am häufigsten anwendbar sind: Wolframröhre, LiF-Kristall und Scintillationszähler. Nach der qualitativen Übersichtsanalyse (mit Konzentrationsabschätzung) wird die quantitative Analyse eingehend beschrieben. Als

hierfür erforderlicher innerer Standard eignet sich bei Analysen auf die Elemente Fe, Ni, Cu, Zn das As (K_α) und für Br, Rb, Sr, Y, Zr das Mo (K_α). Oxyde dieser Standardelemente mischt man in Konzentrationen von 0,1 oder 1% in die Analysensubstanzen. Die Aufnahme von Eich- und von Korrekturkurven (bei Störung durch Nachbarlinien) wird am Beispiel der oben genannten Elemente gezeigt. Bei quantitativen Spurenanalysen muß man mit einem mittleren relativen Fehler von $\pm 3-10\%$ rechnen. Für Eisenbestimmungen bei Konzentrationen von x % ist dieser Fehler $\pm 2{,}5\%$. Der Fehler einer Doppelbestimmung ($\pm 1{,}8\%$) entspricht dem einer chemischen Einzelbestimmung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich, daß sie mit großzügiger Sach- und Personalbeihilfe diese Untersuchungen ermöglicht hat. Herrn Prof. Correns bin ich für persönliche Leihgaben dankbar verpflichtet. Fräulein Regine Blank führte sehr sorgfältig einen Teil der Messungen aus.

Literatur

[1] Adler, J., u. J. M. Axelrod: Econ. Geology **52**, 694 (1957). — [2] Ahrens, L. H., u. M. Fleischer: U.S. Geol. Survey Bull. **1960**, 1113. — [3] ASTM: ASTM-Special Techn. Publ. No. 58-C. American Soc. Testing Materials, Philadelphia 3 Pa. (1955). — [4] Birks, L. S.: X-Ray Spectrochemical Analysis. Intersci. Publ. New York 1959. — [5] Birks, L. S., u. E. J. Brooks: Rev. Sci. Instruments **28**, 709 (1957). — [6] Brissey, R. M.: Analyt. Chemistry **25**, 190 (1953); vgl. diese Z. **142**, 214 (1954). — [7] Brissey, R. M., H. A. Liebhafsky u. H. G. Pfeiffer: ASTM-Special Techn. Publ. **157**, 43 (1954). — [8] Castaing, R.: Thèse de Doctorat (Univ. Paris) Publ. O.N.E.R.A. No. 55. und Rech. aéronaut. (Paris) **23**, 41 (1951). — [9] Degenhardt, H.: Geochim. Acta **11**, 279 (1957). — [10] Dodds, D. J., u. L. v. d. Veld: Norelco-Reporter II, 87 (1955). — [11] Dowling, P. H., C. F. Hendee, T. R. Kohler u. W. Parrish: Philips Techn. Rundschau, Norelco Reporter **4**, 2, 23 (1957). — [12] Fairbairn, H. W., W. G. Schlecht, R. E. Stevens, W. H. Dennen, L. H. Ahrens u. F. Chayes: U.S. Geol. Survey Bull. **1951**, 980. — [13] Friedman, H., L. S. Birks u. E. J. Brooks: A.S.T.M. Spec. Techn. Publ. **157**, 3 (1954). — [14] Hoskins, J. H.: Norelco Reporter **7**, 4, 111 (1960). — [15] Hower, J.: Amer. Mineralogist **44**, 19 (1959). — [16] Krächter, H., u. W. Jäger: Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 633 (1957); vgl. diese Z. **161**, 388 (1958). — [17] Lambert, M. C.: Norelco Reporter **6**, 37 (1959). — [18] Lang, G.: Z. Metallkunde **46**, 617 (1955). — [19] Liebhafsky, H. A., H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow u. P. D. Zemany: X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry. Wiley New York 1960. — [20] Noakes, G. E.: A.S.T.M. Special Techn. Publ. **157**, 57 (1954). — [21] Parrish, W.: Philips Techn. Review **17**, 269 (1956). — [22] Powers, M.: Philips Electronics Inc. Mount Vernon N. Y. 1957. — [23] Reith, A. M., u. E. D. Weisert: Metal Progr. **70**, 83 (1956). — [24] Sagel, K.: Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptions-Analyse. Anleitungen f. d. chem. Laboratoriumspraxis, 9, Springer, Berlin, 1959. — [25] Sautier, C.: Rev. Métallurgie **54**, 1 (1957); vgl. diese Z. **158**, 53 (1957). — [26] Wedepohl, K. H.: Fortschr. Mineralog. **37**, 94 (1959). — [27] Werner, O.: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 721 (1955); vgl. diese Z. **151**, 306 (1956). — [28] Wittig, W. J.: Norelco Reporter **6**, 17 (1959).

Doz. Dr. K. H. Wedepohl, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestraße 16/18

Department of Chemistry, D.S.B. Government College, Nainital/India

Iodometric Determination of Persulphate in Sulphuric Acid Solution

By
YUGUL KISHORE GUPTA

(Received December 19, 1960)

First attempt to determine persulphate iodometrically seems to have been made in 1900 by NAMIAS[12] who titrated the liberated iodine against thiosulphate, after the persulphate and potassium iodide had been kept together for 12 hours. This was done obviously due to the fact that the reaction between persulphate and iodide is slow. Attempts [4–11,13–16] were then made to complete the reaction in a shorter time either by heating the mixture or by the use of a catalyst.

In the present communication, persulphate has been determined in a suitable solution of sulphuric acid, a possibility of which was indicated in a recent study of the behaviour of persulphate[3] in sulphuric acid solutions. It is well known that in acid solutions, persulphate hydrolyses to permonosulphuric acid and then to hydrogen peroxide as the concentration of sulphuric acid is increased. A method of determination of these substances in presence of each other has been described in the foregoing paper. The calculation is based on the observation that permonosulphuric acid instantaneously and quantitatively liberates iodine from a 0.5% solution of potassium iodide (sufficient for the oxidant) whereas hydrogen peroxide does so in about fifteen minutes if the concentration of sulphuric acid is two normal or above. Dilute solutions of persulphate will liberate negligible amounts of iodine from such solutions even in fifteen minutes if the sulphuric acid concentration is lower than one normal. It was found in the aforesaid paper that in about 5.4 M acid solution, practically the whole of the oxidant is present in the form of permonosulphuric acid which immediately and quantitatively liberates iodine even from 0.5% solution of potassium iodide. It is now obvious that for a quick iodometric determination of the persulphate it should be first converted to permonosulphuric acid in a suitable solution of sulphuric acid. The use of sulphuric or hydrochloric acid by many workers in the past, for a quick liberation of iodine from potassium iodide by persulphate, can now be explained, owing to its tendency to form permonosulphuric acid. The activity of Fe^{II} and Cu^{II} depends on the increased formation of per-

monosulphuric acid. Recently SZABO and coworkers[2] have reported that the presence of these ions increases the proportion of permonosulphuric acid in a mixture of persulphate and sulphuric acid.

The present method of iodometric determination, therefore, consists in taking a suitable solution of sulphuric acid and adding a known volume of a solution of persulphate. The mixture is kept for about five minutes and then are added 10 ml of a 10% solution of potassium iodide. The liberated iodine is titrated against a standard thiosulphate solution.

Experimental Procedure

Potassium persulphate used was E. Merck pro analysi quality and sulphuric acid was of A.R. quality from Swastik Chemicals, Bombay. Persulphate solutions older than a day were not used, as has been recommended by a number of workers, but in the present case it was found that there is no loss of oxidant as determined iodometrically even after keeping the solution for four days. The concentrations were checked by ECKARDTS[1] method.

25 ml of destilled water and 15 ml of concentrated sulphuric acid (sp.gr. 1.84) were taken in a 250 ml conical flask and to this mixture were immediately added 10 ml of persulphate solution under investigation. The whole mixture was kept for about five minutes and then diluted with 100 ml of distilled water followed by the addition of 10—15 ml of 10% solution of potassium iodide. The liberated iodine was titrated against a standard solution of thiosulphate from a microburette using starch as indicator. 5 ml aliquots of persulphate solution may also be used, but the mixture should not then be kept for more than five minutes.

Discussion

Table 1 shows the results using a number of concentrations of persulphate and thiosulphate. Each is an average of at least five determinations. The results are reproducible and the determination is satisfactory.

Table 1. *Volume of distilled water 25 ml; Volume of conc. sulphuric acid 15 ml*

Concentration of $K_2S_2O_8$-solution N	Volume of $K_2S_2O_8$-soln. taken ml	Volume of $Na_2S_2O_3$-soln. required ml	Concentration of $Na_2S_2O_3$-solution N	Concentration of $K_2S_2O_8$-soln. found N	Error %
0.20	10	9.96	0.2005	0.1997	— 0.15
0.20	5	4.98	0.2005	0.09985	— 0.15
0.10	10	10.04	0.09947	0.09986	— 0.14
0.10	5	5.03	0.09947	0.05003	+ 0.06
0.04	10	10.03	0.03987	0.03999	— 0.02
0.04	5	5.03	0.03987	0.02005	+ 0.25
0.02	10	10.11	0.01979	0.02001	+ 0.05
0.02	5	5.06	0.01979	0.01002	+ 0.20
0.01	10	10.09	0.00988	0.00997	— 0.30
0.01	5	5.06	0.00988	0.00500	+ 0.02

Table 2 records the results under different circumstances which finally led to the exacting conditions. The results of this Table are of a

qualitative nature because of the difficulty in performing the experiments under exactly identical conditions, particularly when dilute solutions of

Table 2. *Water 25 ml; Conc. sulphuric acid 15 ml; Water and sulphuric acid were mixed and 10 ml of $K_2S_2O_8$-solution were immediately added unless otherwise mentioned*

Condition under which the estimation was made	Concentration of $K_2S_2O_8$-soln. taken N	Concentration of $K_2S_2O_8$-soln. found N	Error %
Mixture immediately diluted and 10% KI added	0.20	0.1964	− 1.80
	0.10	0.09747	− 2.50
	0.04	0.03952	− 1.20
	0.02	0.02002	+ 0.10
	0.01	0.00983	− 1.70
Mixture kept for 15 min and then diluted and 10% KI added	0.20	0.1997	− 0.15
	0.10	0.09768	− 2.32
	0.04	0.04003	+ 0.08
	0.01	0.00997	− 0.30
Water and H_2SO_4 mixture allowed to cool and then $K_2S_2O_8$ added			
(a) Mixture kept for 5 min and then diluted and 10% KI added	0.20	0.05694	− 71.50
	0.04	0.01196	− 70.10
(b) Mixture heated to 70—80° C and then diluted and 10% KI added	0.20	0.1983	− 0.85
	0.04	0.03979	− 0.52
Mixture kept for 5 min and then diluted and 0.5% KI added	0.04	0.03923	− 1.92
	0.10	0.09847	− 1.53
*Mixture immediately diluted and mixed with			
(a) 10% KI	0.20	0.2001	+ 0.05
	0.04	0.04003	+ 0.08
	0.02	0.02010	+ 0.50
	0.01	0.01006	+ 0.60
(b) 0.5% KI	0.20	0.1917	− 4.15
	0.04	0.03972	− 0.70
*Mixture kept for 5 min and then diluted and mixed with			
(a) 10% KI	0.20	0.1997	− 0.15
	0.02	0.02018	+ 0.90
	0.01	0.01009	+ 0.90
(b) 0.5% KI	0.20	0.1956	− 2.20
	0.01	0.00923	− 7.70
**Mixture kept for 5 min and then diluted and 10% KI added	0.20	0.1902	− 4.90
	0.04	0.03976	− 0.60
	0.01	0.00991	− 0.87

* 20 ml water and 20 ml conc. sulphuric acid were mixed.
** 26 ml water and 14 ml conc. sulphuric acid were mixed.

potassium iodide are used or where heating is involved. If a dilute solution of iodide (sufficient for the oxidant) is used, the results are low

in about 50% cases. This points to the fact that in many cases, the hydrolysis of persulphate or perdisulphuric acid to permonosulphuric acid

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4 \quad (1)$$

is not complete and a little amount of perdisulphuric acid is left, which cannot liberate iodine instantaneously from dilute solutions of iodide. In all such cases the blue colour of starch iodide returns if the titrated solution is kept for some time. Hence it is safer to use concentrated solution of iodide with which the small amounts of persulphate may react instantaneously or within the time of titration.

If smaller amounts than 15 ml of sulphuric acid are used, the results are always low and the blue colour comes back after the titration, indicating a slow reaction between persulphate or perdisulphuric acid and potassium iodide. With higher concentrations of sulphuric acid (17.5 or 20 ml), the results are either satisfactory or high. In higher concentrations of sulphuric acid, permonosulphuric acid further hydrolyses to hydrogen peroxide.

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4 \quad (2)$$

The otherwise slow reaction between hydrogen peroxide and iodide, becomes instantaneous in high acid medium and hence iodine equivalent to total oxidant (permonosulphuric acid and hydrogen peroxide) is liberated. If a dilute solution of iodide is used, the reaction is not instantaneous even in high acid medium. This further necessitates the use of a concentrated solution of iodide. The somewhat higher results with 20 ml sulphuric acid and concentrated iodide are perhaps owing to the complication produced by the high concentration of the acid, because in such cases if the reaction mixture, before titration, is diluted by adding 150 or 200 ml of water, the positive error is within limits. There is yet another trouble in using high concentrations of sulphuric acid. Hydrogen peroxide is always present in large amounts in such solutions and if the mixture is kept for sometime, a fraction of it may decompose. Hence the proper concentration of sulphuric acid to be used is 15 ml in 50 ml overall solution in order to avoid the formation of hydrogen peroxide. 5 ml of persulphate solutions may also be used, as said earlier, but there is a likelihood of the hydrogen peroxide being formed because the overall concentration of sulphuric will then be slightly higher than 5.4 M.

If the mixtures of persulphate and sulphuric acid are titrated without keeping them for five minutes, the results are low in many cases because the whole of the persulphate is not hydrolysed to permonosulphuric acid. The results may be low also in cases when the mixtures are kept for more than 10—15 minutes because hydrogen peroxide is produced with the progress of time, which probably does not immediately liberate iodine even from 10% solution of iodide in low acid medium.

The addition of persulphate solution should immediately follow the mixing of water and sulphuric acid. If the persulphate is added after the acid solution has cooled, and then the whole kept for five minutes, the results are too low. However, if the mixture after the addition of the persulphate solution is heated to 70—80° C, the results are within 1% low. The small error is caused by the slight decomposition of the perdisulphuric acid at high temperature. These observations lead to the conclusion that the heat produced by the mixing of water and sulphuric acid, seems to be sufficient to complete reaction (1) within 3—4 minutes.

It may also be mentioned that working with 0.02 N and 0.01 N solutions of persulphate, the titration no doubt gives the correct determination of the persulphate as recorded in Table 1, but the blue colour returns if the titrated solution is kept for some time and further quantities of thiosulphate may be consumed. No such complication is observed with 0.2 N or 0.1 N solutions of persulphate. This type of difficulty is also met with in all cases where a possibility of the presence of unhydrolysed persulphate is indicated, such as when less than 15 ml of sulphuric acid is used. The titration, in the first instance, obviously gives low results; but if the titrated solutions are kept, the blue colour comes again and again and the total volume of thiosulphate consumed is higher than the theoretical one.

Hence in order to obtain satisfactory results, it is essential that the persulphate should be completely hydrolysed to permonosulphuric acid or only minimum amounts of perdisulphuric acid and hydrogen peroxide should be present. Such a condition is very nearly fulfilled by keeping the persulphate in 5.4 M sulphuric acid for about five minutes.

Summary

A method for the iodometric determination of persulphate has been described, which consists in taking 25 ml distilled water and 15 ml conc. sulphuric acid (sp.gr. 1.84) in a 250 ml conical flask, immediately followed by the addition of 10 ml of solution of persulphate. The mixture is kept for about five minutes, diluted by 100 ml of distilled water and then are added 10—15 ml of 10% solution of potassium iodide. The liberated iodine is titrated against a standard solution of thiosulphate. 5 ml aliquots of persulphate solution may also be used. The results are satisfactory and the error lies within permissible limits.

References

[1] Eckardt, M., u. M. Le Blanc: Chem. News **81**, 38 (1900). — [2] Galiba, H., L. J. Csányi and Z. G. Szabo: Z. anorg. allg. Chem. **287**, 152 (1956). —[3] Gupta, Y. K.: J. Ind. chem. Soc. **37**, 783 (1960). — [4] de Jong, D. J.: Pharmac. Weekbl. **83**, 596 (1948). — [5] King, C. V., and E. Jette: J. Amer. chem. Soc. **52**, 608 (1930). — [6] Kolthoff, I. M.: Chem. Weekbl. **16**, 1406 (1919); cf. Z. analyt. Chem.

60, 455 (1921). — [7] KURTENACKER, A.: Z. analyt. Chem. **88**, 171 (1932). — [8] LÁSKA, F.: Chem. Listy **31**, 404 (1937). — [9] VAN DER MEULEN, J. H.: Z. analyt. Chem. **88**, 173 (1932). — [10] MÜLLER, E.: Z. analyt. Chem. **52**, 299 (1913). — [11] MÜLLER, E., and H. v. FERBER: Z. analyt. Chem. **52**, 195 (1913). — [12] NAMIAS, R.: L'Orosi **23**, 218 (1900). — [13] RAO, G. GOPALA, J. V. S. RAMANJANEYULU and V. MADHUSUDHANA RAO: Proc. nat. Inst. Sci. India **11**, 331 (1945); **12**, 277 (1946). — [14] SCHWIKKER, A.: Z. analyt. Chem. **74**, 433 (1928). — [15] SZABÓ, Z. G., L. J. CSÁNYI and H. GALIBA: Z. analyt. Chem. **135**, 269 (1952). — [16] v. ZOMBORY, L.: Z. analyt. Chem. **73**, 217 (1928).

Dr. Y. K. GUPTA, Department of Chemistry, D.S.B. Govt. College, Nainital (India)

Aus dem Staatlichen Onkologischen Institut, Budapest
(Direktor: Dr. J. VIKOL)

Bestimmung von Calcium, Strontium, Barium und Kalium im Bindematerial mikrokristalliner Leuchtpulverschichten

Von
JOHANNA TOPERCZER

(Eingegangen am 22. Dezember 1960)

In der Literatur sind zahlreiche Mitteilungen zu finden, die sich mit den durch das Sedimentationsverfahren hergestellten kristallinischen Leuchtschirmen befassen. Wie bekannt, dient Kaliwasserglas als Bindematerial der Leuchtschicht, während Salze der Erdalkalien als Koagulatoren benutzt werden.

Aus wissenschaftlichen und auch aus praktischen Gründen ist es wichtig, die Zusammensetzung der an der Oberfläche der Kristalle gebildeten Binderschicht zu bestimmen. Diese Kenntnis erleichtert sehr, den Mechanismus der Adhäsion sowie die sich abspielenden Erscheinungen zu deuten.

Die an der Oberfläche der Kristalle adsorbierte Menge des Bindematerials ist im Verhältnis zur Gesamtmenge der Kristalle relativ gering; sie beträgt nur einige Milligramm je 1 g Leuchtpulver. Als Grundmaterial der Binderschicht haben wir in Übereinstimmung mit Angaben der Literatur 50—70% Siliciumdioxyd festgestellt; die Bestimmung der geringen Gehalte an Calcium, Strontium, Barium und Kalium durch klassische Verfahren der Chemie hat sich fast als unmöglich erwiesen.

In dieser Mitteilung berichten wir deshalb über ein einfaches und für Serienmessungen günstiges Verfahren zur Bestimmung der erwähnten Koagulatoren unter Benutzung der bekannten Methode der radioaktiven Tracertechnik. Zu der Lösung wird das radioaktive Isotop des benützten Koagulators hinzugefügt und dessen Menge in dem sedimentierten

Leuchtschirm bestimmt. Das Verhältnis der so festgestellten Aktivität zur Gesamtaktivität der Lösung gibt den Verteilungskoeffizienten des Koagulators in beiden Phasen. So ist es möglich, die in der Schicht adsorbierte Menge des inaktiven Koagulators als Prozent der zur Ausgangslösung hinzugefügten Gesamtmenge zu bestimmen. Zur Ausführung der Messungen wurden ^{45}Ca, ^{90}Sr, ^{140}Ba und ^{42}K benutzt.

Durchführung der Analyse

In ein Becherglas von 25 ml Volumen wurde eine kreisförmige Plexiglasscheibe von 25 mm ⌀ und 4 mm Stärke gelegt, in deren an der oberen Fläche vorhandene Vertiefung eine Glasplatte von 16 mm ⌀ und 1 mm Stärke eingebracht war. In das Becherglas wurden 10 ml der mit dem betreffenden Isotop markierten Lösung des Koagulators gegossen und anschließend die Suspension des Leuchtpulvers in 10 ml Wasserglaslösung verschiedener Konzentration. Als Leuchtpulver verwendeten wir $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ (mittlere Korngröße von 4—5 μ) und $ZnS \cdot Ag$ (Sphalerit), beides Tungsramprodukte. Als Schichtstärke wurde im Falle $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ 10 mg/cm², im Falle $ZnS \cdot Ag$ 5 mg/cm² gewählt.

Nach 1 Std Sedimentierungsdauer konnte die Lösung mit einer neben der Plexiglasscheibe bis zum Boden des Becherglases eingeführten Fernpipette abgezogen werden, ohne die nasse, neugebildete Schicht zu zerstören. Hierauf wurde die Glasplatte entfernt. Nach dem Trocknen unter der IR-Lampe wurde die Aktivität der Schicht gemessen.

Zur Bestimmung der in einem Versuch gebrauchten Gesamtaktivität wurde ebensoviel von der Isotopenlösung wie zum Markieren in einem kleinen Teller aus Aluminium mit einem inneren Durchmesser von 16 mm, etwa 1 mm Stärke und 2—3 mm hohem Rand verdampft und ihre Aktivität gemessen. So konnte die Aktivität der sedimentierten Schicht in Prozent der Gesamtaktivität, bzw. der Verteilungskoeffizient des betreffenden inaktiven Koagulators im ganzen System berechnet werden.

Die Aktivitätsmessungen geschahen in einem 5 cm starken Bleipanzer mit Hilfe eines Geiger-Müller-Stirnflächenzählers unter völlig gleichen Bedingungen. Die Stärke des Glimmfensters war bei ^{45}Ca 1,9 mg/cm², bei ^{90}Sr, ^{140}Ba und ^{42}K 4,5 mg/cm².

Im Falle von ^{45}Ca und ^{42}K konnten die Aktivitäten gleich nach Ausführung der Versuche bestimmt werden, bei den anderen zwei Koagulatoren mußten erst die radioaktiven Gleichgewichte mit den Folgeprodukten und zwar ^{90}Sr—^{90}Y, bzw. ^{140}Ba—^{140}La vor der Messung abgewartet werden, um richtige Werte von Verteilungskoeffizienten zu erhalten.

Selbstabsorption wurde bei den erwähnten Leuchtschirmstärken im Falle des ^{45}Ca (max. Energie der β-Strahlung 0,26 MeV) berücksichtigt.

Meßergebnisse

Die in den folgenden Tab. 1—3 zusammengefaßten Daten wurden als Mittelwerte von je 5 Parallelversuchen gewonnen.

Zur Bewertung der Methode wurden die erhaltenen Resultate mit den durch andere Methoden gewonnenen Werten verglichen, und zwar wurde Kalium nach Aufschließen mit Salzsäure flammenphotometrisch, Calcium, Strontium und Barium wurden durch Emissionsspektralanalyse bestimmt. Die Vergleichswerte sind in den Tabellen angeführt.

Man erkennt aus den Tabellen, daß die durch die einfache Tracermethode erreichten Ergebnisse mit den nach anderen Methoden be-

Tabelle 1. *Bestimmung des Calcium- und Bariumgehaltes*

mg CaO/g ZnS			mg BaO/g ZnS		
Nr.	Spektralanalyse	Tracermethode	Nr.	Spektralanalyse	Tracermethode
1	0,14	0,54	1	0,23	0,44
2	0,87	1,05	2	0,55	0,67
3	0,97	1,42	3	1,30	1,13

Tabelle 2. *Bestimmung des Strontiumgehaltes mg SrO/g ZnS*

Nr.	Spektral-analyse	Tracer-methode	Nr.	Spektral-analyse	Tracer-methode	Nr.	Spektral-analyse	Tracer-methode
1.	0,083	0,137	9.	0,357	0,993	17.	2,15	3,40
2.	0,171	0,280	10.	0,059	0,153	18.	0,630	0,576
3.	0,217	0,711	11.	0,047	0,356	19.	2,86	1,88
4.	0,255	0,110	12.	0,142	0,635	20.	3,54	3,45
5.	0,083	0,098	13.	0,378	0,993	21.	4,52	4,53
6.	0,066	0,175	14.	0,960	0,171	22.	1,17	0,313
7.	0,277	0,321	15.	0,048	0,528	23.	2,29	0,814
8.	0,497	0,613	16.	1,44	2,38	24.	2,56	1,78

Tabelle 3. *Bestimmung des Kaliumgehaltes mg K_2O/g ZnS*

Nr.	Flammen-photometrie	Tracer-methode	Nr.	Flammen-photometrie	Tracer-methode	Nr.	Flammen-photometrie	Tracer-methode
1.	5,52	5,27	11.	15,1	24,8	21.	11,4	18,5
2.	5,45	4,79	12.	21,3	31,7	22.	15,0	26,4
3.	4,75	4,79	13.	36,2	40,8	23.	11,8	21,1
4.	5,08	4,31	14.	32,9	38,3	24.	4,88	5,09
5.	6,71	1,79	15.	31,4	31,7	25.	4,40	5,69
6.	2,56	2,39	16.	49,8	23,7	26.	5,67	6,29
7.	7,96	1,79	17.	33,0	29,7	27.	4,60	5,99
8.	16,5	20,4	18.	30,9	35,6	28.	14,1	7,18
9.	13,2	17,1	29.	27,1	23,7	29.	18,1	11,3
10.	13,0	19,8	20.	30,6	21,1	30.	16,4	12,5

stimmten Werten genügend übereinstimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, das die Vergleichsmethoden bei so niedrigen Stoffkonzentrationen nur mit großer Schwierigkeit durchgeführt werden können.

Die Empfindlichkeit der radioaktiven Tracermethode ist vergleichsweise größer als die der emissionsspektroskopischen bzw. flammenphotometrischen Verfahren.

Zusammenfassung

Es wird eine radioaktive Tracermethode zur Bestimmung des Gehaltes an Calcium, Strontium, Barium und Kalium im Bindematerial mikrokristalliner Leuchtpulverschichten beschrieben. Die nach dieser

Methode erreichten Resultate stimmen mit den durch emissionsspektralanalytische bzw. flammenphotometrische Verfahren gewonnenen Ergebnissen genügend überein. Die radioaktive Tracermethode hat sich durch ihre Empfindlichkeit und einfache Ausführung hauptsächlich bei so geringen Konzentrationen als vorteilhaft erwiesen.

Der Verfasser ist Herrn I. HANGOS für zahlreiche Diskussionen, Herrn L. VECSERNYÉS für die Durchführung der spektroskopischen und Herrn J. ÁDÁM für die Durchführung der flammenphotometrischen Analysen zu innigstem Dank verpflichtet.

Literatur

[1] DE BOER, F., u. H. EMMENS: Philips techn. Rdsch. **16**, 9, 272 (1955). — [2] HANGOS, I.: Acta techn. Acad. Sci. hung. **19**, 67 (1957). — [3] HANGOS, I.: Dissertation Budapest 1956 (Ungarisch). — [4] HANGOS, I.: Exp. Techn. Phys. **6**, 5, 228 (1958); **7**, 2, 71 (1959). — [5] HANGOS, I.: Kolloid-Z. **159**, 1, 29 (1959). — [6] HANGOS, I., u. GY. POZSGAI: Acta techn. Acad. Sci. hung. **20**, 168 (1958). — [7] HANGOS, I., J. TOPERCZER u. GY. POZSGAY: Acta techn. Acad. Sci. hung. **29**, 47 (1960). — [8] HANGOS, I., J. TOPERCZER, GY. POZSGAY u. L. VECSERNYÉS: Kolloid-Z. **170**, 104 (1960). — [9] HAZEL, J. F., u. G. L. SCHNABLE: J. physic. Chem. **58**, 812 (1954); J. electrochem. Soc. **100**, 2, 65 (1959). — [10] PAKSWER, S., u. P. INTISO: J. electrochem. Soc. **99**, 4, 64 (1952). — [11] SAMINSKIJ, L. A.: V. Arbeitstagung für Lumineszenz in der Sowjetunion. S. 326—337 (Russisch) Tartu. 1959.

Dr. JOHANNA TOPERCZER,
Staatl. Onkologisches Institut, Budapest XII, Ráth György u. 5 (Ungarn)

Directorate of Geology and Mining, Uttar Pradesh, Lucknow (India)

Simultaneous Determination of Calcium, Magnesium and Sulphate in Gypsum by Ethylenediamine Tetraacetic Acid

By
DHARAM PRAKASH and D. N. TEWARI

(Received May 16, 1960)

EDTA (disodium salt) has been used extensively for the titration of Ca and Mg in limestones and dolomites[1,3,7] and for the titration of other ions by the use of suitable metal ion indicators. EDTA has also been used for the direct complexometric determinations of sulphate[4–6] and sulphur[2] after Oxidation to sulphate level. These methods have been combined to develop a simple fairly accurate and rapid procedure for the determination of Ca, Mg and SO_4 in gypsum.

Experimental

Reagents

Standard Barium Solution (0.02 M). 4.8854 g of A. R. $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ were dissolved in distilled water and the solution made to a litre.

EDTA Solution (0.02 M). 7.44 g of disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate were dissolved in one litre of distilled water.

Standard $MgCl_2$ Solution. Approximately 0.02 M solution of magnesium chloride was prepared and standardized against EDTA.

Murexide Indicator. 20 g of powdered sodium sulphate and 0.1 g of murexide were mixed thoroughly.

Eriochrome Black T Indicator. 0.15 g of Eriochrome Black T and 0.5 g of sodium borate were dissolved in 25 ml of methanol.

Buffer Solution (p_H 10). 60 g of ammonium chloride were dissolved in about 200 ml distilled water, added 570 ml NH_4OH (sp. gr. 0.88) and the mixture was made up to one litre with water.

Procedure

1 g of gypsum powder was weighed in a platinum crucible. It was previously sampled and passed through the agate. The determination of combined water, silica and insolubles and combined oxides was done in the usual manner[8]. The filtrate obtained after removing combined oxides was made up to 500 ml in a volumetric flask and aliquots were used for the determination of calcium, magnesium and sulphate.

Calcium. 25 ml aliquot of the gypsum filtrate were mixed with 5 ml of 20% KOH solution (20 g KOH/100 ml) and a pinch (20—30 mg) of murexide was added. The solution was titrated against the standard 0.02 M EDTA solution till the colour changed to violet.

Calcium and Magnesium. 25 ml of the filtrate were pipetted out into a 250 ml conical flask and 25 ml water, 10 ml buffer solution (p_H 10), a few drops of 10% KCN solution (masking agent for Mn) and 5 drops of Eriochrome Black T indicator were added and the solution was titrated with EDTA till blue coloration was obtained. The amount of magnesium was calculated by the difference of this value and the obtained for calcium alone.

Sulphate. To 25 ml of the filtrate, 25 ml 0.02 M $BaCl_2$ solution were added. The solution was boiled for 2 minutes. After cooling, 10 ml of standard magnesium chloride, buffer solution (8.25 g of NH_4Cl and 113 ml of aqueous NH_3 per 200 ml). 10 ml KCN solution, 5 drops of Eriochrome Black T were added and the solution titrated with EDTA till blue. By deducting the volume of EDTA used for 10 ml magnesium chloride and that used for the combined Ca-Mg titration, the volume of EDTA used by excess of Ba ions was calculated and finally from this, the $BaCl_2$ used up by sulphate ions. For better and sharp endpoints, the molar concentration of Mg ions in the residual liquid should be above 1:1, i.e., magnesium should be in greater amounts than Ba ions.

Results and Discussion

The following Table shows data obtained by EDTA and by conventional methods for comparison.

In the titration of the standard 0.02 M Ca solution with 0.02 M EDTA solution using murexide indicator, it was found that premature endpoints appear (though the violet colour disappears subsequently) when overall concentration of KOH increases above 2%.

In the sulphate determination, as has been suggested previously, the concentration of Mg ions should be greater than Ba ions to get better

endpoints. Presumably, due to the adsorption of Ba ions by $BaSO_4$ precipitate, premature endpoints appear which subsequently revert in a

Table. *Results obtained by EDTA and other Methods for Comparison*
(Results expressed in percentage values)

Sample No.	CaO		MgO		SO_3	
	EDTA method	Oxalate $KMnO_4$ method	EDTA method	Phosphate method	EDTA method	Gravimetric sulphate method
1757-A	26.00	26.20	7.41	7.56	38.80	39.17
1757-B	25.98	26.41	6.88	6.97	38.40	38.54
1758	29.42	29.64	1.90	1.94	40.57	41.46
1760-C	30.27	30.97	1.80	1.81	41.90	42.60
1765	25.01	25.30	3.70	3.71	32.92	33.60
1769	30.89	30.83	2.40	2.35	39.83	39.57
1770	20.03	19.72	14.50	14.58	26.74	26.03
1771	32.20	32.29	1.06	1.04	44.01	43.80
1772	31.96	32.00	1.20	1.18	42.13	41.75
1773	24.50	24.40	1.38	1.40	35.09	34.75

few seconds and 1 or 2 drops of EDTA solution are required to get the final endpoint.

Conclusion

The method proposed above is convenient for rapid analysis of many samples where extremely high accuracy is not required especially with sulphate determination.

Acknowledgement. We are thankful to Dr. Krishna Mohan, Director, Geology and Mining U.P., for his kind permission to publish these results and for providing laboratory facilities.

References

[1] Dereń, J., J. Haber and J. Nedoma: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 3 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 283 (1959). — [2] Endo, Y., and M. Iwata: Japan Analyst. **6**, 586 (1957); cf. Anal. Abstr. **1958**, 3603. — [3] Izákoaá, K.: Chem. Zvesti **11**, 205 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **163**, 134 (1958). — [4] Logradi, L., and S. Fusti Molnar: Magyar Kemiai Folyóirat **64**, 29 (1953). — [5] Mukai, K., and K. Goto: Japan Analyst **6**, 732 (1957); cf. Anal. Abstr. **1958**, 2968. — [6] Riva, B.: Ann. Chimica **47**, 233 (1957); cf. Anal. Abstr. **1958**, 475. — [7] Sato, T., and A. Ikegami: Japan Analyst **6**, 706 (1957); cf. Anal. Abstr. **1958**, 2905. — [8] Scott, W. W.: Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. I, London 1956.

Dr. Dharam Prakash, N.R.C. Postdoctorate Fellow, Mineralogy Section,
Soils Research Institute, Ottawa (Canada)

Mines Branch, Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada
Internal Report MS-60-130

Volumetric Estimation of Metals via Precipitation with Organic Reagents *

Permanganometric Determination of Nickel Precipitated by Dimethylglyoxime

By
K. Bhaskara Rao **

(Received February 7, 1961)

The estimation of nickel with dimethylglyoxime is one of the best examples of the successful application of organic reagents to inorganic analysis. Various procedures have been developed for the gravimetric, volumetric, colorimetric and amperometric methods of estimation of nickel with dimethylglyoxime and its sodium salt. The volumetric methods involve the determination of either the organic or inorganic constituent of the complex, the former being more common and advantageous. The organic constituent is estimated by effecting the hydrolysis of the oxime in acid solution and determining the hydroxylamine formed oxidimetrically.

Tougarinoff [3] is perhaps the first to report the estimation of nickel by the oxidimetric method.

The procedure recommended by him is as follows: the nickel dimethylglyoxime precipitate is washed free of the excess reagent, dissolved in 15—20 ml of hot 12 N sulphuric acid, diluted to 75 ml and boiled until the volume is reduced to about 25 ml. Then 50 ml of 4% ferric sulphate solution is added, heated for 5 min, cooled, diluted with 150 ml of water containing 3 ml of phosphoric acid and titrated at once with a standard solution of permanganate. One ml of 0.1 N $KMnO_4$ solution corresponds to 0.7335 mg nickel.

The method gives satisfactory results if the experimental conditions are suitably maintained for the quantitative oxidation of hydroxylamine to nitrous oxide by ferric sulphate. Any incomplete oxidation of hydroxylamine with ferric sulphate causes an excess consumption of permanganate resulting in large positive errors.

Another oxidimetric method [1] proposed for the estimation of nickel involves the determination of hydroxylamine by a bromate-arsenite

---

* Published by permission of the Director, Mines Branch, Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada.

** Chief Chemist, Hindusthan Aircraft Ltd., Bangalore, India. At present National Research Council of Canada Post-doctorate Research Fellow.

method. The method is applicable for the estimation of 1—10 mg nickel. The error is about +3 to 5% on 1 mg samples, about ±2% on 5 mg samples and about —0.5% on 10 mg samples. Although this method is more sensitive than the ferrimetric method and permits the estimation of smaller amounts of nickel, the elaborate procedure makes it less attractive.

It is evident that in both methods described above, the hydroxylamine is estimated only by indirect methods. In a recent publication[2] the author has reported a direct titrimetric method for the estimation of hydroxylamine on the basis of its quantitative oxidation to nitric acid by permanganate in acid medium. The procedure consists of the titration of hydroxylamine in 0.2 to 0.4 N hydrochloric acid medium at about 60°C with 0.1 N $KMnO_4$ solution in the presence of 2—3 ml of 1 M cupric chloride solution added as catalyst in a total volume of 250 ml. The applicability of this permanganometric titration of hydroxylamine to the estimation of nickel via precipitation with dimethylglyoxime has been studied in the present investigation.

Experimental

0.1 N $KMnO_4$ solution is standardised against sodium oxalate, standard sample 40 F of National Bureau of Standards.

Standard solution of nickel is prepared from Analar Grade nickel sulphate hexahydrate and the nickel content is estimated by the gravimetric dimethylglyoxime method. The weight of nickel found in 100 ml of the solution is 9.7920 mg.

About 5% aqueous solution of dimethylglyoxime sodium salt is used for the precipitation of nickel.

About 1 M cupric chloride solution is used as catalyst.

The experimental part of the oxidimetric estimation of nickel consists of 3 stages: 1. the precipitation of the metal with dimethylglyoxime, 2. the hydrolysis of the oxime to liberate hydroxylamine and 3. the oxidimetric estimation of the liberated hydroxylamine. The success of the method depends upon the quantitative completion of these 3 stages under the proposed experimental conditions.

Precipitation

The precipitation of nickel with dimethylglyoxime is carried out according to the standard procedure which is briefly as follows: the nickel sulphate solution is pipetted into a 250 ml beaker, acidified with about 2 ml 1 N sulphuric acid, diluted to about 60 ml, heated to nearly boiling, the requisite amount of sodium dimethylglyoximate solution (1—2 ml of about 5% solution for 1 mg nickel) is added and followed by the addition of ammonia until a red precipitate persisted or the solution became distinctly ammoniacal. About 3—5 ml of ammonia is then added in excess and allowed to stand overnight. The precipitate is filtered on a filter paper and washed with small amounts of cold water until free from the excess reagent.

Hydrolysis

The hydrolysis of the oxime in dilute hydrochloric acid solution proceeds only slowly at room temperature. Experiments, therefore, have been carried out at boiling temperature to fix the optimum acid concentration and the period of boiling for the quantitative completion of hydrolysis of the oxime.

In these experiments, 10 ml of nickel dimethylglyoxime solution is mixed with different amounts of hydrochloric acid, diluted to 100 ml, boiled for varying periods, removed from the hot plate, diluted to about 250 ml and titrated with 0.1 N $KMnO_4$ solution at 55—60° C in the presence of 2—3 ml of 1 M cupric chloride solution added as catalyst.

Table 1. *Effect of Acid Concentration and Period of Boiling on the Hydrolysis of the Oxime*

Amount of 1:1 hydrochloric acid added in ml	ml of 0.1 N $KMnO_4$ soln. consumed in the titration				
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
5	7.1	7.4	7.5	7.6	7.8
10	7.4	7.6	7.7	7.8	8.1
15	7.6	8.0	8.2	8.2	8.2
20	7.8	8.1	8.2	8.2	8.2
25	8.0	8.2	8.2	8.2	8.2

It can be observed from the results of Table 1 that the titre value increases with the increase in acid concentration and period of boiling until it reaches a maximum limit and then remains constant. The maximum amount of permanganate consumed in the titration corresponds to the amount of nickel present in the oxime solution within the experimental error. Evidently the hydrolysis is completed in all of those experiments in which the amount of permanganate consumed is maximum. To suit the conditions of subsequent titration of hydroxylamine, the hydrolysis is best effected by boiling the oxime solution on a hot plate for 15—20 min with 15—20 ml of 1:1 hydrochloric acid in a total volume of 100 ml. Although the hydrolysis is rapid, higher acid concentration is not preferred as it is detrimental to the detection of the end point in the titration with permanganate.

Estimation

The author's permanganometric method[2] has been conveniently adopted for the estimation of hydroxylamine liberated on the hydrolysis of the oxime. The oxime solution is boiled for the completion of hydrolysis as described above, diluted to about 250 ml, water being added along the sides of the flask, 2—3 ml of 1 M cupric chloride solution is added and titrated at once with 0.1 N $KMnO_4$ solution from a microburette to a distinct pink end point stable for at least one minute. In most of the experiments conducted by the author the temperature of the solution on dilution remained at 55—60°C and enabled the titration to

be conducted without any further heating. However, the solution has to be heated if the temperature falls below the lower limit. In some typical experiments the overall hydrochloric acid concentration is determined after the titration with permanganate is completed and is found to vary between 0.3 and 0.5 M. The end point is more stable when the acid concentration is towards the lower limit. The lower limit is reached when the solution is boiled for longer periods. The detection of the end point is not difficult even when the acid concentration is towards the higher limit and a blank experiment in the beginning makes it more easy. As has been recommended in the previous investigation[2], 2—3 ml of about 1 M cupric chloride solution is used as catalyst in each titration and is found to be satisfactory. It is again emphasized that the catalyst should be added immediately before the titration. The cupric chloride sample used in the present investigation has necessitated a blank correction. In a blank experiment, with 3 ml of catalyst solution, 0.1 ml of 0.1 N $KMnO_4$ solution is consumed to give a distinct pink end point stable for more than one minute and the correction is applied accordingly in all the experiments. The maximum hydroxylamine concentration permissible for a satisfactory titration corresponds to about 2 mg nickel and with higher amounts of nickel the results obtained are low. The reason for this has not yet been investigated. From a careful consideration of all these findings the author recommends the following procedure for the volumetric estimation of nickel within the range of 0.5 to 2.0 mg, with permanganate.

Procedure. Wash the nickel dimethylglyoxime precipitate (containing 0.5 to 2.0 mg nickel) with cold water until free from excess reagent. Dissolve the precipitate on the filter with 15—20 ml of hot 1:1 hydrochloric acid and wash the filter with water, collecting the filtrate and washings directly in a 500 ml conical flask. Dilute to 90—100 ml and boil for 15—20 min. Remove from the hot plate and dilute to a total volume of about 250 ml, adding water along the sides of the flask. Bring the temperature to 55—60° C, add 2—3 ml of 1 M cupric chloride solution and titrate at once with 0.1 N $KMnO_4$ solution. Titrate rapidly in the beginning and slowly towards the end to a distinct pink end point which persists for at least one minute. One ml of 0.1 N $KMnO_4$ solution corresponds to 0.2446 mg nickel.

Results and Remarks

Some typical results of the experiments conducted on the estimation of nickel by this new procedure are reported in Table 2.

Table 2. *Results of the Permanganometric Determination of Nickel*

Nickel taken (mg)	Nickel found (mg)	Negative error percentage	Nickel taken (mg)	Nickel found (mg)	Negative error percentage
0.4896	0.4832	1.3	1.4688	1.4607	0.5
0.7834	0.7765	0.9	1.9584	1.9435	0.7
0.9792	0.9716	0.8	2.3510	2.3274	1.1
1.1750	1.1674	0.7			

It is evident from the results reported that the proposed permanganometric method is satisfactory for the estimation of 0.5 to 2.0 mg nickel. This new method is more sensitive than the ferrimetric method and more rapid than the bromate method.

Summary

A rapid volumetric method for the estimation of nickel has been proposed. The procedure consists of the precipitation of nickel with dimethylglyoxime followed by the hydrolysis of the oxime in hydrochloric acid solution and the titration of hydroxylamine formed with permanganate using cupric chloride as catalyst.

Acknowledgments. The author wishes to express his grateful thanks to A. T. Prince, W. R. Inman and C. H. McMaster for their interest in the work and guidance, to the National Research Council of Canada for the award of a Post-doctorate Fellowship, to the Department of Mines and Technical Surveys for providing research facilities and to the Hindusthan Aircraft Ltd., India for granting study leave.

References

[1] Furman, N. H., and J. F. Flagg: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 738 (1940). — [2] Rao, K. Bhaskara: Chemist-Analyst **49**, 40 (1960); cf. Z. analyt. Chem. **179**, 50 (1961). — [3] Tougarinoff, M. B.: Ann. Soc. sci. Bruxelles **54B**, 314 (1934).

K. Bhaskara Rao,
Mineral Sciences Division, Department of Mines and Technical Surveys,
555 Booth Street, Ottawa 1, Ontario (Canada)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. Pecsok, R. L., *Principles and Practice of Gaschromatography.* XII, 226 Seiten. John Wiley Sons, Inc., New York 1959. Preis $6.75.

Die stetig schnell fortlaufende Entwicklung auf dem Gebiete der Gaschromatographie macht es unmöglich, einen vollständigen Überblick über alle gebräuchlichen Verfahren und Anwendungen zu geben, der nicht in wenigen Jahren schon wieder veraltet wäre. Deshalb begnügen sich die Verff. mit einem Querschnitt durch dieses Gebiet bis zum Beginn des Jahres 1959. 710 Literaturzitate wurden verarbeitet und sind nach Jahren geordnet am Schluß des Buches zusammengestellt. Das Material ist von zahlreichen Mitarbeitern für die Ausarbeitung einer Vorlesung über Gaschromatographie an der Universität Los Angeles zusammengetragen worden. Um ein Erscheinen des Buches in allerkürzester Zeit zu ermöglichen, wurde der Text unter direkter Verwendung des Manuskripts in der Photo-Offset-Methode gedruckt. Es enthält folgende Kapitel: *Introduction*, H. W. Patton. *Fundamental Principles*, H. W. Patton. *Mechanism of Separation*, H. S. Knight. *Mobile Phase*, S. A. Greene. *Stationary Phase*, H. S. Knight. *Column Conditions*, H. S. Knight.

Peak Distortions, H. S. KNIGHT. *Column Selection*, H. S. KNIGHT. *Column Construction*, H. S. KNIGHT. *Sample Introduction*, S. A. GREENE. *Temperature Control*, C. M. DREW. *Detectors*, C. M. DREW und *Analytical Methods*, R. L. PECSOK. Das Buch ist sowohl für Anfänger als auch für Fortgeschrittene geeignet.

MARGOT ZIMMERMANN

Oak Ridge National Laboratory, United States Atomic Energy Commission, Technical Information Service Extension, Oak Ridge, Tennessee, *Master Analytical Manual*. Herausgegeben von ORNL Analytical Chemistry Division Oak Ridge, Tennessee.

Von dem Handbuch liegen 3 Bände zur Besprechung vor, und zwar Section 2 „Radiochemical Methods" mit etwa 160 Seiten, Preis $6.50; Section 3 und 5 in einem Band „Spectrographic Methods" und „Nuclearanalysis Methods" mit 85 Seiten, Preis $3.50 und Section 9 „Process Methods", etwa 450 Seiten, Preis $9.— (ungeheftet). Die einzelnen Bände sind im Schreibmaschinendruck gefertigt und geheftet bzw. als lose Blätter zum Abheften in ein Ringbuch vorgesehen. Die Formate der drei Bände sind unterschiedlich. In Section 2 werden neben den Angaben über die einzelnen Detektoren und Zählgeräte die Analysenmethoden für Spaltprodukte und schwere Elemente wie Americium, Curium, Neptunium, Plutonium und Thorium besprochen. In Section 5 werden ausführliche Angaben über spektrographische Methoden und Geräte sowie Aktivierungsanalysen gemacht. In Section 9 wird auf 450 Seiten eine Fülle von Methoden bei der Untersuchung von radioaktiven Präparaten besprochen. Die durchzuführenden analytischen Operationen sind bis in alle Einzelheiten beschrieben, wobei alle Methoden nach dem gleichen Schema übersichtlich aufgebaut sind. In den zusammengestellten Arbeitsvorschriften werden die speziellen analytischen Erfahrungen, die im Oak Ridge National Laboratory für die Untersuchung von radioaktiven Substanzen und den im weitesten Sinne damit zusammenhängenden Fragen vorliegen, den fachlich interessierten Analytikern zugänglich gemacht. Bei der großen Zahl der beschriebenen Methoden ist eine Zusammenfassung entstanden, die dem radiochemisch arbeitenden Analytiker außerordentlich nützlich sein wird.

Die 3 besprochenen Bände sind wie auch der Band 1, der allgemeine analytische Operationen behandelt, durch das Office of Technical Service, Department of Commerce, Washington 25, D.C., zu beziehen. Die Gesamtgliederung des Handbuches erfolgt nach der Standard-Commodity-Classification, wodurch nach entsprechender Einarbeitung eine gute Übersichtlichkeit gegeben ist und Ergänzungen der herausgegebenen Vorschriften jederzeit möglich sind. W. SCHNEIDER

International Atomic Energy Agency, Joint Commission on Applied Radioactivity, Radioactivation Analysis. *Proceedings of the Radioactivation Analysis* Symposium, held in Vienna, Austria, June 1959, Butterworths, London, 1960 Preis (Ganzleinen) 30s.

Das vorliegende Buch enthält die Vorträge des Wiener Symposiums über Aktivierungsanalyse des Jahres 1959. Nachstehende Vorträge werden wiedergegeben, wobei jeder Arbeit eine französische bzw. englische Zusammenfassung vorangestellt ist: G. B. COOK, Radioactivation analysis in a nuclear reactor; K. LJUNGGREN, Spectrometer for the determination of positron and gamma-ray cascade-emitting nuclides; W. HERR, Neutron activation applied to geochemistry; P. LEVEQUE, L'analyse par radioactivation au service de l'industrie; G. W. LEDDICOTTE, Experience in the U.S.A. on the use of radioactivation analysis; J. M. A. LENIHAN, Radioactivation analysis in biochemistry and medicine; J. HOSTE, Activation analysis of minor constituents in high alloy steels; PH. ALBERT, Analyse systématique de l'aluminium et du fer de „zone fondue" après irradiation à la

pile atomique; G. Leliaert, Determination of trace element diffusion in quartz and in germanium; K. Ljunggren and T. Westermark, A method for the detection of mercury by radioactivation analysis; D. Gibbons and H. Simpson, Determination of tantalum in high-tantalum ferro-alloys; A. Ascoli and E. Germagnoli, Intermetallic diffusion in gold-lead systems. W. Schneider

Gordon, L., M. L. Salutsky und H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*. VIII, 187 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., 1959, New York.

Die Fällung von Niederschlägen aus homogener Lösung gewinnt bei den analytischen Fällungsmethoden eine immer größere Bedeutung, da so häufig ein Umfällen vermieden werden kann. Auch fraktionierte Fällungen sind aus homogener Lösung leichter und sauberer möglich. Die Verff. haben die zahlreichen Veröffentlichungen, die zu diesem Thema in allen Zeitschriften verstreut erschienen sind, durchgearbeitet und geben hier eine zusammenfassende Darstellung des Problems. Besonderer Wert wird auf gute Ergebnisse in bezug auf Filtrierbarkeit der Niederschläge, Partikelgröße, Reinheit und Nachwaschmöglichkeit gelegt. Das Buch ist eingeteilt in einzelne Kapitel, die die Fällung von Hydroxiden und basischen Salzen, von Phosphaten, von Oxalaten, von Sulfaten und von Sulfiden behandeln. 4 weitere Kapitel sind der Fällung unter speziellen Milieubedingungen und neben anderen und komplexbildenden Substanzen sowie der Mitfällung, der fraktionierten Fällung und den technologischen Anwendungen gewidmet. Margot Zimmermann

Jones, A. G., *Analytical Chemistry. Some New Techniques*. VI, 268 Seiten. Butterworths Sci. Publ., London 1959. Preis 40s.

Es sind in den letzten Jahren in der analytischen Chemie mehrere Verfahren in den Vordergrund getreten, die mit den Kenntnissen der klassischen analytischen Chemie allein nicht mehr auskommen. Deshalb hat sich der Verf. dieses Buches einige dieser heute interessanten Methoden herausgegriffen und gibt eine Einführung und Darstellung für alle nicht auf diesen Gebieten spezialisierten Chemiker, die sich im Zuge ihrer Arbeiten solcher Verfahren bedienen müssen. Es handelt sich um Flammenphotometrie, Differentialspektrophotometrie, Gaschromatographie, Ionenaustauscher, Säure-Base-Titrationen in nichtwäßrigen Medien, coulometrische Titration und Differentialrefraktometrie. Ein letztes Kapitel befaßt sich mit der Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in Metallen. Für jedes Gebiet werden einleitend Prinzip und Theorie kurz und einfach behandelt. Dann folgen Einzelheiten über Apparatur und Ausführung und Anwendungsbeispiele. Für besonders interessierte Leser sind Literaturstellen angegeben.

Margot Zimmermann

West, P. W., und M. M. Vick, *Qualitative Analysis and Analytical Chemistry Separations*. 2. Auflage. XV, 302 Seiten mit 22 Abbildungen. MacMillan Company, New York, 1959. Preis $4.50.

Nachdem die 1. Auflage[1] dieses Buches (1953) mit dem Kationentrennungsgang ohne Schwefelwasserstoff soviel Erfolg gehabt hat, ist nun die 2. Auflage erschienen. Sie ist in der Anlage unverändert, jedoch ist ein großes Kapitel über Metalle und Metallurgie neu aufgenommen worden. Etwas überarbeitet und erweitert wurde der Text des Kapitels „Introduction to Laboratory Work". Im Anhang sind neuerdings für die gebräuchlichsten Kationen und Anionen Tüpfelnachweise angegeben. Ebenfalls neu sind kurze Anweisungen für den Gebrauch von Logarithmen.

[1] Besprechung der 1. Auflage vgl. diese Z. **139**, 361 (1953).

Margot Zimmermann

AYRES, G. H., *Quantitative Chemical Analysis*. IX, 726 Seiten. Harper & Brothers, Publ., New York 1958.

Dieses Lehrbuch der analytischen Chemie ist für den Gebrauch an Hochschulen geschrieben worden. Es ist in englischer Sprache abgefaßt, jedoch wird es auch an deutschen Universitäten nützlich sein. Für die Lehrkräfte besonders ist es sicher eine willkommene Bereicherung des klassischen Bestandes, bieten sich doch so Vergleichsmöglichkeiten an. Das Buch enthält ein einleitendes Kapitel über Grundlagen und Prinzipien. Dann folgen die gravimetrischen Methoden, die volumetrischen Methoden und schließlich auch — ausführlicher als bisher gewohnt — die physikalischen Methoden Colorimetrie und Spektrophotometrie, Potentiometrie, Konduktometrie und Polarographie (amperometrische Titration). Ein Kapitel „Experimentelles" gibt über alle praktischen Fragen Auskunft, macht mit der Handhabung in Laboratorien vertraut und gibt geeignete Übungsbeispiele. Im Anhang befinden sich Tabellen gebräuchlicher Konstanten und Logarithmen.

MARGOT ZIMMERMANN

Zur Ausschaltung der Fehler bei der flammenphotometrischen Bestimmung kleiner Mengen eines Elementes neben großen (mehr als 100fachen) Mengen von Begleitelementen schlagen Gh. GÎŢĂ und E. GÎŢĂ[1] die Methode der Eichkurven und die der selektiven Korrektur vor. Die Methode der Eichkurve wird am Beispiel der Kaliumbestimmung in Silicaten erläutert, die mit Natriumcarbonat aufgeschlossen worden sind. Nach Entfernen von Kieselsäure, Sesquioxiden, Calcium, Magnesium und Ammonium enthält die Lösung das Kalium neben der 550—650fachen Menge Natrium. Für die Methode der selektiven Korrektur wird als Beispiel die Bestimmung von Strontium neben der 50—200fachen Menge Calcium beschrieben. Die relativen Analysenfehler liegen in beiden Fällen unter 5%.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 528—530 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.)

A. KURTENACKER

Über den Einfluß von Oxin auf die flammenphotometrische Bestimmung von Strontium, Calcium, Kalium, Natrium und Lithium in Gegenwart von störenden Ionen sowie die Bestimmungsmöglichkeiten für Aluminium haben J. DEBRAS-GUÉDON und I. A. VOINOVITCH[1] vor einiger Zeit berichtet. Die neue Mitteilung der gleichen Verff.[2] bekräftigt die Ergebnisse und teilt *Arbeitsvorschriften* mit. Zur *Bestimmung von Na, K, Li, Ca und Sr* versetzt man einen aliquoten Teil der Probelösung (50 ml) mit 25 ml einer 20%igen Oxinlösung in Essigsäure (2:5) bis zur Wiederauflösung des gebildeten Niederschlages und füllt auf 100 ml auf. Die Analysenlinien in der Acetylen-Sauerstoffflamme sind Ca 423 nm, Sr 461 nm, Li 671 nm, K 768 nm und Na 589 nm. Die Untergrundkorrektur nimmt man vor für Ca bei 410 nm, für Sr bei 450 nm, für Li bei 650 nm, für K bei 750 nm und für Na bei 580 nm. — *Die Bestimmung in Silicaten* mit 40% Al_2O_3, 1,3% TiO_2, 2% Fe_2O_3, 0,2% CaO, 0,3% MgO, 1% K_2O, 0,13% Na_2O und Spuren Li_2O ergab nach Aufschluß mit Schwefelsäure-Flußsäure und Aufnehmen mit verd. Salzsäure in einem aliquoten Teil von $^1/_5$ der Einwaage befriedigend bis gut übereinstimmende Werte. — *Die Aluminiumbestimmung in Gegenwart von Oxin* [25 ml 20%ige Lösung in Essigsäure (2:5) auf 100 ml] gelingt in der Acetylen-Sauerstoffflamme bei 484 nm, wenn mindestens 3—4 mg Al_2O_3/l vorhanden sind. Die Aluminiumbestimmung gelingt sowohl in Materialien mit 40% Al_2O_3 als auch in Silicaten mit 0,2% Al_2O_3.

[1] C. R. Acad. Sci. **249**, 242 (1959); vgl. diese Z. **174**, 221 (1960). — DEBRAS, J., u. I. A. VOINOVITCH: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 303 (1958); vgl. diese Z. **172**, 392 (1960). — [2] DEBRAS-GUÉDON, J., u. I. A. VOINOVITCH: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 193—200 (1960). Lab. Chim. Phys. Soc. Franç. Céramique; Centre Nat. Etudes et Rech. Céram., Paris (Frankreich).

H. POHL

Atomabsorptions-Spektroskopie. *Über den heutigen Stand der Atomabsorptions-Spektroskopie* berichtet A. C. MENZIES[1] in einem Übersichtsreferat. Behandelt werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Methode, die physikalischen Bedingungen und die apparative Einrichtung. In drei Abbildungen sind die Hohlkathode, der Brenner und die gesamte Anordnung der Fa. Hilger und Watts zur Atomabsorptions-Spektroskopie dargestellt. Sehr gute Ergebnisse erhält man bei *Messing* für die Bestimmung der Hauptbestandteile sowie für *Mangan*, *Nickel* und *Blei*, dann für *Zink in Kupferlegierungen* und für *Zink in Aluminium- und Zirkoniumlegierungen*. Auch die *Edelmetalle* können ohne Störung durch andere Elemente, mit Ausnahme von Reduktionsmitteln, in ppm-Mengen bestimmt werden. Die Nachweisgrenzen liegen in der Größenordnung der Flammen- bzw. Emissionsanalyse. Die Beeinflussung durch dritte Partner, wie sie besonders bei der Flammenspektrometrie beobachtet wird, tritt bei der Atomabsorptions-Spektroskopie im allgemeinen nicht auf. Als Beispiel wird die *Bestimmung von Zink* (5 ppm) *in Gegenwart von* 1000 ppm *Li*, *Na*, *K*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Cu*, *Ag*, *Cd*, *Pb*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Co*, *Ti*, *Zr*, *P*, *Sb*, *B*, *Bi*, *As*, *Th* und *Sn* angegeben. Die angeführten Elemente zeigen keinen Einfluß auf die Absorption des Zinks in der Flamme. Bei der *Magnesiumbestimmung* tritt in Gegenwart von *Al*, *Si*, *Ti*, *Zr* und *Hf* eine negative Abweichung auf, in *Gegenwart von Strontium* wird ein höherer Wert gefunden. Wahrscheinlich tritt eine Verbindungsbildung in diesen Fällen ein. Der oftmals beobachtete Einfluß von Anionen, besonders bei Calcium, kann fast immer durch Änderung der Flammentemperatur behoben werden. Weiterhin enthält die ausgezeichnete Zusammenfassung eine Tabelle der besten Linien der einzelnen Elemente für die Atomabsorptions-Spektroskopie für das Gerät „Uvispek" der Fa. Hilger und Watts.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 898—904 (1960). Hilger & Watts Ltd., London (England). H. SPECKER

B. M. GATEHOUSE und A. WALSH[1] erweitern die Atomabsorptions-Spektroskopie für die *direkte Analyse von Metallproben*. Die Metallprobe hat die Form einer zylindrischen Hohlkathode von etwa 40 mm Länge und 12 mm ⌀. Sie ist auf einen Deckel montiert, der mit einer Sprungfeder die Verdampfungskammer luftdicht abschließt (Zeichnung im Original). Zur Durchführung der Analyse wird die Kammer evakuiert und dann mit Argon von 1 mm Hg-Druck gefüllt. Je nach der Analysenart läßt man einen Entladungsstrom fließen; im angegebenen Beispiel (0,005—0,05% Ag im Kupfer) einen Strom von 60 Milliamp. und 600 V. Nach 4 min Entladungsdauer ist die Oberfläche gereinigt und die Kammer wird evakuiert. Dann füllt man wieder Argon (1 mm Hg-Druck) ein, läßt 3 min unter den obigen Bedingungen entladen und mißt jetzt die Absorption des Dampfes mit der Resonanzlinie bei 3382,9 Å. Die Eichkurve verläuft linear, die Varianz beträgt bei 0,005% Ag 20%, bei 0,05% Ag 7%. Diese neue Methode der direkten Ausnutzung des Metalldampfes zur Atomabsorptionsspektroskopie verspricht wegen der großen Variationsbreite des Entladungsstromes eine weite Anwendungsmöglichkeit, die sich bis ins Vakuum-UV (Kohlenstoffbestimmung!) erstreckt.

[1] Spectrochim. Acta **16**, 602—604 (1960). Div. Chem. Physics, CSIRO, Chem. Res. Lab., Melbourne (Australien). H. SPECKER

Gaschromatographie. *Die Fortschritte auf dem Gebiet der Gaschromatographie etwa seit 1957* schildert P. CHOVIN[1] an Hand von 96 Literaturangaben. Besprochen werden hauptsächlich die Capillarkolonne, die Anzeigegeräte, Fallen und Vorkolonnen zur Anreicherung von Spurenbestandteilen, Chromatographie mit zwei

und mehr Kolonnen, Chromatographie bei höherer Temperatur und Verfahren, bei denen die stationäre Phase oder das Gas im Kreislauf geführt werden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 755—768. Lab. Municipal, Paris (Frankreich). G. Denk

Die mittleren Fehler bei der quantitativen Auswertung von Gaschromatogrammen nach den verschiedenen Methoden werden von J. Janák[1] untersucht, der 100 Analysen statistisch bearbeitet. Die untersuchten Auswertungsmethoden sind: Planimetrieren der Flächen unter den Peaks, Wägen der ausgeschnittenen Flächen, Berechnung der Fläche aus Höhe × Breite in halber Höhe, aus dem durch Nullinie und Wendetangenten gebildeten Dreieck sowie aus Höhe × Retentionszeit. Außerdem werden in die Untersuchung einbezogen 3 Methoden der automatischen Integration, nämlich die mit einem mechanischen, einem elektromechanischen (Stromzählerprinzip) und einem elektronischen Integrator. Die Genauigkeit der verschiedenen Methoden wird auf Grund der bei den Analysen festgestellten Fehler verglichen. Dabei ergibt sich, daß bei Flächen unter 50 mm² die meisten Methoden einen mittleren Fehler von 15—25% aufweisen. Die besten Ergebnisse lieferte die elektronische Methode. (2,2% Fehler und die Methode der Höhenmessung 4% Fehler.) Bei Flächen über 100 mm² sinkt der Fehler auf weniger als 5%, und zwar bei der elektromechanischen Integration sehr schnell. Bei Flächen über 300 mm² sinkt der Fehler bei allen Methoden auf unter 3%, wenn man 5mal planimetriert (bei einmaliger Planimetrierung um 5%). Die kleinsten Fehler (um 1%) treten bei elektromechanischer und elektronischer Integration auf.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 308—312 (1960). Lab. Gasanalyse, Tschechoslow. Akad. Wiss., Brno (Brünn) (ČSSR). H.-J. Drewitz

J. Janák und M. Hřivnáč[1] untersuchen die *Selektivität verschiedener stationärer Phasen bei der gaschromatographischen Trennung von Chinolinen, Aromaten und Heterocyclen aus Steinkohlenteerdestillaten.* Dabei nutzen sie die Wechselwirkung aus, die zwischen der durch E-Effekt und sterische Hinderung mehr oder weniger deformierten π-Elektronenwolke der Aromaten oder Pseudoaromaten einerseits und einem Elektronenacceptor als stationärer Phase andererseits besteht. Die Autoren vergleichen die selektiven Eigenschaften folgender bis etwa 300°C verwendbarer Substanzen: (auf Celite 545 mit Wasserstoff als Trägergas): 1. Reoplex 400 (Polyoxy-alkylen-adipinsäureester) der Fa. Geigy & Co. Ltd., Manchester; 2. Apiezon L Grease der Fa. Edwards High Vacuum Ltd.; 3. Silicon Elastomer E 301 der Fa. Griffin & George, London. Bei *Chinolin, Pyridin, Naphthalin und ihren Alkylderivaten* erreichen sie mit Apiezon L höhere Trennleistungen. Reoplex 400 dagegen besitzt wegen seiner erhöhten Acceptoreigenschaften eine außerordentlich hohe Sorptionsfähigkeit für *Indol* und *Methylindole.* Silicon E 301 ähnelt in seinen Trenneigenschaften dem Apiezon L. Reoplex 400 ist eine geeignete stationäre Phase für die selektive Trennung von Chinolinbasen, ungesättigten aromatischen und heterocyclischen Verbindungen mit Siedepunkten bis zu 300°C. Die Retentionsvolumina einer Reihe von Modellverbindungen an Apiezon L und Reoplex 400 sind bei 200°C gemessen worden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 297—302 (1960). Lab. Gasanalyse, Tschechoslow. Akad. Wiss., Brno (Brünn) (ČSSR). H.-J. Drewitz

V. Lukeš, R. Komers und V. Herout[1] schlagen als *Trägersubstanz bei der gaschromatographischen Trennung chemisch empfindlicher Substanzen wie Terpene* gemahlenen, unglasierten Ziegel vor. Die Autoren mahlen weißen, unglasierten Ziegel und sieben ihn. Die Fraktion mit der Korngröße 0,2—0,3 mm wird mit Wasser gewaschen, um den Staub zu entfernen, getrocknet und auf 300°C erhitzt. Diese

Trägersubstanz ist im Vergleich zu Sterchamol oder Kieselgur mechanisch sehr widerstandsfähig, so daß Rückgewinnung (Extraktion der stationären Phase, Trocknung, Brennen) leicht möglich ist. Sie besitzt eine unregelmäßige Oberfläche von 2,2 m^2/g (gemessen nach der BET-Methode) und kann bis zu 18% (bezogen auf den Träger) mit Trikresylphosphat belegt werden. Bei der optimalen Belegung von 7—10% ist die Trennleistung mit der von Sterchamol/Trikresylphosphat (100:20) unter sonst gleichen Bedingungen vergleichbar (untersucht an einem Gemisch von Monoterpenkohlenwasserstoffen). Um die chemische Inaktivität zu überprüfen, ließen die Verff. den Träger bei 150—160° C auf α-Pinen einwirken. In den anschließend aufgenommenen IR-Spektren konnte eine Isomerisierung zum β-Pinen nicht festgestellt werden, im Gegensatz zum Verhalten von Kieselgur.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 303—307 (1960). Inst. f. Chem., Tschechoslow. Akad. Wiss., Prag (ČSSR). H.-J. Drewitz

Coulometrie. *Einen direkt ablesbaren Stromintegrator für coulometrische Analysen bei konstantem Strom und bei konstantem Potential* hat S. Hanamura[1] konstruiert und seinen Aufbau ausführlich beschrieben. Kernstück der Konstruktion ist ein Differential einfachster mechanischer Fertigung, das einerseits von einem Integriermotor versorgt wird, der durch den Elektrolysestrom betrieben ist, andererseits von einem Synchronmotor. Die Differenz der Drehzahlen beider Motoren wird an einem Meßzeiger abgelesen. Sie ist der aufgewendeten Elektrizitätsmenge direkt proportional. Gleichzeitig sorgt ein Zusatzgerät für automatische Korrektur bei Instabilitäten. Das Gerät wird an *Kupferbestimmungen* erprobt. Kupfersulfat (0,5—5,0 mg Cu) in 100 ml 0,5 n Salzsäure wird hierzu an einer Kupfer-Netzkathode (3 cm ∅, 3 cm hoch) gegen eine Platinspiraldrahtanode in 60 ml 0,5 n Salzsäure elektrolysiert, wobei letztere durch eine Glasfritte und einen zusätzlichen Raum von 25 ml mit Glasfritte und Salzsäure vom Kathodenraum getrennt ist. Nach Vorelektrolyse der Blindlösung und Stickstoffbehandlung (15 min) wird bei −0,34 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode elektrolysiert (Potentiostat nach Lingane-Jones[2]). Bei guten Bedingungen betragen die Abweichungen nur 0,3%. Selbst 0,462 mg Cu sind noch auf 0,018 mg genau bestimmbar.

[1] Talanta (London) **3**, 14—22 (1959). Governm. Ind. Res. Inst., Nagoya (Japan). — [2] Lingane, J. J., u. S. L. Jones: Analyt. Chemistry **22**, 1169 (1950); vgl. diese Z. **134**, 128 (1951/52). K. Cruse

Strom- und Titrations-Ausbeute bei Titration mit elektrolytisch entwickeltem Mangan(III)-ion. A. J. Fenton jr. und N. H. Furman[1] haben ausführlich die anodische elektrolytische Entwicklung von Mn^{III} an Platin- oder Goldelektroden in Abhängigkeit vom p_H-Wert, von der Stromdichte und von der Mn^{II}-Konzentration untersucht und die Reaktionsmechanismen an Stromspannungskurven unter Hinzuziehen von Absorptionsmessungen diskutiert. Aus den Kurven wird gleichzeitig die Stromausbeute an Mn^{III} in Abhängigkeit von der Stromdichte unter Berücksichtigung des Blindstroms berechnet [0,4 m $MnSO_4$ in 6 n H_2SO_4 mit 0,1 n $Fe_2(SO_4)_3$ an der Platinelektrode, bis zu 4 Milliamp./cm^2; 0,05 m $MnSO_4$ in 6 n H_2SO_4 mit 0,05 n $Fe_2(SO_4)_3$ an der Goldelektrode, bis zu 9,76 Milliamp./cm^2, 0,1 m $MnSO_4$ und 0,2 m $MnSO_4$ (jeweils 0,1 n $Fe_2(SO_4)_3$ in 6 n H_2SO_4) bis zu 9,76 bzw. 19,52 Milliamp./cm^2]. Die bei der coulometrischen Titration gewonnenen Ausbeuten liegen an Platin stets über 99% und nahe bei den berechneten Werten, nicht aber bei Verwendung von Goldelektroden, bei denen deutliche Verluste bis zu 4% festgestellt werden. Größte Stromausbeuten werden bei Phosphorsäurezusatz erhalten [0,3 m $MnSO_4$, 0,1 n $Fe_2(SO_4)_3$, 4 n H_2SO_4, 4% H_3PO_4], wenn Stromdichten unter 1,5 Milliamp./cm^2 verwendet werden (an Platin). — Auf die nach

Abschluß der Untersuchungen von R. G. Selim und J. J. Lingane[2] publizierten Versuche zur elektrolytischen Entwicklung von Mn^{III}-Ionen ist hingewiesen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 748—752 (1960). Princeton Univ., Princeton, N.J. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 536 (1959); vgl. diese Z. **177**, 49 (1960). K. Cruse

P. S. Tutundžić, N. M. Paunović und M. M. Paunović[1] haben *in Fortsetzung früherer coulometrischer Methoden mit elektrolytisch entwickeltem Permanganation*[2] bei konstanter Stromstärke auch die *permanganometrische Bestimmung von Hexacyanoferrat(II)- und Joddidionen* mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung beschrieben. — Bei Titration von *Hexacyanoferrat(II)* (1—6 ml 0,05 n Lösung) wird die Grundlösung zunächst so lange elektrolysiert, bis das Potential der Indicatorelektrode (4 cm^2 Platin) (gegen die Kalomelbezugselektrode) den Wert $\varepsilon_h = 0{,}89$ V erreicht hat, welcher den Endpunkt der Titration anzeigt. Der Anolyt (50 ml) soll bei einer Stromdichte von 1,3 Milliamp./cm^2 aus 8 n Schwefelsäure bestehen, die 0,54 m oder 0,27 m ist an $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, oder aus 6 n Schwefelsäure, die nur 0,27 m ist an $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. Bei einer Stromdichte von 2,5 Milliamp./cm^2 sollen nur die erstgenannten Lösungen mit 8 n Schwefelsäure verwendet werden, da sich andernfalls Störungen durch Bedecken der Anode mit einer dunklen Schicht von Hexacyanoferrat(III) bemerkbar machen. Aus dem gleichen Grund soll die Anode nach jeder Bestimmung kurz mit konz. Salzsäure gewaschen werden. Es wird mit Stromstößen von einigen Sekunden, in der Nähe des Äquivalenzpunktes von 0,1—3 sec gearbeitet und die Einstellung der Gleichgewichtspotentiale unter stetem Rühren für 30 sec abgewartet. — *Jodid* (1—5 ml 0,05 n KJ) wird am besten an der Platinspiraldrahtanode (7,6 cm^2) bei 25—30° C mit 0,7 oder 1,3 Milliamp./sec^2 in 50 ml Anolyt (4,5 n Schwefelsäure, 0,27 m an $MnSO_4 \cdot 4H_2O$) titriert und der Endpunkt an der 4 cm^2-Platinelektrode potentiometrisch bestimmt. (Äquivalenzpunkt bei $\varepsilon_h = 0{,}85$—$0{,}88$ V.) — An Beleganalysen ist gezeigt, daß der Fehler der Titration nur in Einzelfällen nahe bei 1%, in der Regel bei wenigen Zehntel Prozent liegt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 345—350 (1960). Univ. Belgrad (Jugoslawien). — [2] Tutundžić, P. S., u. S. Mladenović: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 382, 390 (1955); vgl. diese Z. **148**, 121 (1955/56). — Tutundžić, P. S., u. M. M. Paunović: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 291 (1960). K. Cruse

Potentiometrie. R. B. Hanselman, G. H. Schade jr. und L. B. Rogers[1] haben festgestellt, daß sich *Silber* besonders gut an zwei verschieden großen, versilberten Platinelektroden mit Jodid potentiometrisch titrieren läßt, da der Wendepunkt der Titrationskurve dann direkt als mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum erscheint. Diese Erscheinung, die besonders an sehr kleinen Elektroden auftritt [z. B. 0,154 und 0,254 mm starker Platindraht, nach Reinigen mit Schmirgelpapier, Salzsäure und Salpetersäure in Cyanidlösung (1 m an Silber) mit 50 Milliamp./cm^2 kurz versilbert, Silberschicht 6 μ stark], wird eingehend untersucht und — da es sich um keine durch das Meßinstrument induzierte Polarisation handeln, aber auch nicht der Oberflächenunterschied verantwortlich gemacht werden kann und da sogar eine Filmbildung als maßgebende Ursache ausgeschlossen werden muß — als Korrosionseffekt (Oxydation von Silber zum Ion) gedeutet, da sich eindeutige Abhängigkeiten der Maximumhöhen von Sauerstoffgehalten der Lösungen ergeben: Die Höhen sinken bei Entfernen des Sauerstoffs aus den Lösungen, auch bei Titration bei höherer Temperatur (80° C). Die Größe der Elektroden ist dann insofern mit maßgebend, als sich bei geringen Oberflächen

auch nach der Theorie Abhängigkeiten des Stoffumsatzes von der Elektrodenoberfläche ergeben. Der festgestellte Alterungseffekt spricht außerdem für einen Einfluß der Oberflächenaktivität.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 761—763 (1960). Dep. Chem. Lab. Nuclear Sci., Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA). K. Cruse

Als Bezugselektrode für potentiometrische Silbertitrationen empfiehlt G. Matsuyama[1] die Verwendung einer aus käuflichen Teilen zusammengesetzten und im Prinzip der Beckman-Elektrode Nr. 39187 nahezu gleichen Elektrode mit doppelter Elektrolytbrücke: Der im Innern der Elektrode befindliche und mit Asbestfaden abgeschlossene Raum mit gesätt. KCl-Lösung ist durch einen ebenfalls mit Asbestfaden abgeschlossenen Raum mit gesätt. KNO_3-Lösung umgeben, durch den erst die Verbindung zur Analysierlösung geschaffen wird. *Chlorid* in ppm-Gehalten wird am besten mit Zusatz von Eisessig titriert, welches den Sprungpunkt ähnlich vergrößert wie Äthylenglykol[2].

[1] Analyt. Chemistry **32**, 886 (1960). Union Oil Co. of California, Brea, Calif. (USA). — [2] Hanna, J. G., u. J. Jura: Analyt. Chemistry **31**, 1820 (1959); vgl. diese Z. **176**, 157 (1960). K. Cruse

Die konduktometrische Titration von sehr schwachen Basen mit Dissoziationskonstanten zwischen 10^{-8} und 10^{-12} in wäßrigem Medium beschreiben F. Gaslini und L. Z. Nahum[1]. Die Methode basiert auf demselben Prinzip wie die konduktometrische Titration sehr schwacher Säuren mit Lithiumhydroxyd und wäßrigem Ammoniak als Lösungsmittel[2], nur umgekehrt. Als bestes Paar starker und schwacher Säuren erweisen sich Trichloressigsäure als Titrant und verd. Essigsäure als Lösungsmittel. Ein Überschuß der schwachen Säure AH bewirkt eine beträchtliche Dissoziationserhöhung der Base B und verschiebt das Gleichgewicht $B + AH \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ nach rechts. Einen scharfen Endpunkt erhält man, wenn der Titrant eine geringe Anionenbeweglichkeit und eine große Dissoziationskonstante, und das Lösungsmittel eine große Anionenbeweglichkeit und eine wesentlich kleinere Dissoziationskonstante K_D besitzt. Jedoch muß K_D groß genug sein, um eine befriedigend hohe Dissoziation der sehr schwachen Base zu gewährleisten. Titriert werden ungefähr 6 mVal Base in 40 ml Essigsäure (0,4—1 Val/l) mit 2 n Trichloressigsäure (5 ml-Mikrobürette, 0,01 ml-Teilung). Die Temperatur der Leitfähigkeitszelle wird auf $\pm$ 0,002° C konstant gehalten. Folgende Basen sind bestimmt worden: *Morpholin*, *γ-*, *α-* und *β-Picolin*, *Pyridin*, *p-Anisidin*, *p-Phenetidin*, *Phenylhydrazin*, *p-Toluidin*, *Chinolin*, *p-Aminophenol*, *1,10-Phenanthrolin*, *Anilin*, *o-Toluidin*, *o-Phenylendiamin*, *o-Anisidin*, *o-Aminophenol*, *m-Anisidin*, *m-Aminophenol*, *Kreatinin*, *Kreatin*, *α-Alanin* und *Glycin*. Die beiden letzten (p_K 11,29 und 11,65) können wegen ihrer starken Hydrolyse nicht in wäßriger Essigsäure titriert werden, jedoch in Essigsäure in 50%igem Äthylalkohol bei höherer Basekonzentration ($\sim$ 10 mVal). Der mittlere Fehler insgesamt beträgt 0,62% und die Varianz 0,19%. m-Toluidin, o- und m-Phenetidin sowie m- und p-Chloranilin geben unbefriedigende Werte. In alkoholischer Essigsäure sind auf dieselbe Weise auch zweisäurige Basen (*Cinchonin*, *p-Phenylendiamin*, *Nicotin*) und Basengemische mit einer Varianz von 0,28% titrierbar (Tabellen im Original).

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1027—1029 (1960). Res. Div., Cartiera Vita Mayer & Co., Mailand (Italien). — [2] Gaslini, F., u. L. Z. Nahum: Analyt. Chemistry **31**, 989 (1959); vgl. diese Z. **174**, 63 (1960). E. Bankmann

Für die amperometrische Polarisationstitration mit Wechselstrom muß nach K. Morisaka und T. Harada[1] der Polarisationswiderstand der zu titrierenden Lösung und der Elektrode möglichst genau bekannt sein. Eine genügend

empfindliche Titration können die Verff. mit einer Elektrode mit Supermikrooberfläche und Wechselstrom niedriger Frequenz durchführen. Die Empfindlichkeit kann durch Zusatz von großen Mengen indifferenter Elektrolyte gesteigert werden.

Als Anwendung beschreiben K. Morisaka und T. Harada[2] in einer weiteren Mitteilung die *Titration mit Silbernitrat an Platinelektroden.* Ein Zusatz von Wasserstoffperoxyd ist nicht notwendig. Die hier benutzte Titrationsmethode ist den Bedingungen nach schon mehr eine Leitfähigkeitstitration. Die Form der Titrationskurve wechselt deshalb von Fall zu Fall und ähnelt abhängig von Elektrodenoberflächengröße, Elektrolytzusatz und Frequenz mehr dem Polarisations- oder dem Leitfähigkeitstyp. Argentometrische Bestimmungen von Halogeniden können mit guter Genauigkeit durchgeführt werden.

Auch Neutralisationstitrationen können nach K. Morisaka und T. Harada[3] mit dieser Methode durchgeführt werden. Die Form der Titrationskurven liegt ebenfalls zwischen dem Polarisations- und dem Leitfähigkeitstyp.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 532—537 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka College of Pharmacy (Japan). — [2] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 537—541 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) — [3] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 541—544 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) B. Rossmann

Messung des Halbstufenpotentials mit zylindrischen Elektroden. E. Morgan, J. E. Harrar und A. L. Crittenden[1] haben festgestellt, daß sich zylindrische Mikroelektroden (Platin, 5,4 mm lang, 0,8 mm dick) zur Bestimmung von Halbstufenpotentialen gut eignen, vor allem, wenn es sich um echte Diffusionsstufen handelt. Die mathematischen Ableitungen für lineare Diffusion treffen dann für kurze Elektrolysierzeiten ($\sim$ 10 sec) gut zu. Untersucht und mit Literaturdaten verglichen werden die *Oxydationspotentiale von Hexacyanoferrat(II) in KCl-Lösung, von Jodid und Bromid in Schwefelsäure* (0,05 m) und die zugehörigen Reduktionspotentiale.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 756—758 (1960). Univ. Washington, Seattle, Wash. (USA). K. Cruse

Die spektrometrische Säure-Basen-Titration mit Hilfe von Indicatoren ergibt nach P. Karsten, H. L. Kies und P. de Hoog[1] eine hohe Genauigkeit. Grundlage des Meßverfahrens ist die Änderung der Absorption des Indicators im Laufe der Titration, die gegen die verbrauchte Titerlösung aufgetragen wird. Diese Änderung läßt sich bei einer Säuretitration durch die Gleichung $IH^+/I = (A_B - A)/(A - A_S)$ beschreiben, wobei A_B die Extinktion des Indicators in der Basenform, A_S in der Säureform und A die gemessenen Extinktionen während des Titrationsverlaufes sind. Die gemessene Extinktion ist damit eine Funktion von X, d. h. der Anzahl der zugegebenen Milliliter Titrierlösung. Für die Basentitration gilt dasselbe. Für die praktische Durchführung einer Säurentitration nimmt man für den Ausgangswert A_S die Extinktion des Indicators vor jeder Zugabe von Base, für A_B den Wert, der nach doppelter Überschreitung des Äquivalenzpunktes gemessen wird. Es ist zu empfehlen, entweder für A_S oder A_B das Gerät auf Null oder einen möglichst kleinen Extinktionswert zu stellen. Für die graphische Darstellung trägt man vorteilhaft die aus der Gleichung errechneten Extinktionswerte gegen $1/X$ auf. Die mitgeteilten Ergebnisse für die *Titration von Natriumacetat gegen Perchlorsäure* mit *Chinaldinrot als Indicator*, *Natriumbenzoat* (Indicator *Methylviolett*) u. a. sind sehr befriedigend.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 610—616 (1960). Lab. analyt. Chemistry, Techn. Univ., Delft (Niederlande). H. Specker

Analyse von Komplexonmischungen. W. HOYLE und T. S. WEST[1] trennen Komplexone durch Papierelektrophorese ihrer Kupfer(II)-chelate bei p_H 5 und untersuchen die Identifizierungsmöglichkeiten durch Polarographie des Eluats. Zur Elektrophorese werden 2 mal 10 μl 0,2 m Kupfersulfatlösung am Kathodenende des Papierstreifens (Whatman Nr. 3) aufgegeben, nach dem Trocknen noch etwa je 3 μVal Iminodiessigsäure als Vergleichssubstanz und zu untersuchendes Komplexon, sowie 1 Tr. 0,2 m Glucoselösung (zur Korrektur der Endosmose). (Bei Untersuchung von *Dicarboxylsäurekomplexonen* werden *Iminodiessigsäure* und *Glucose* parallel elektrolysiert.) Der Streifen wird dann mit Acetatpufferlösung vom p_H-Wert 5 getränkt und in der Anordnung von KUNKEL und TISELIUS zwischen 45 cm langen Glasplatten 2 Std mit 1000 V (etwa 75 Milliamp.) elektrolysiert. Die Zonen [parallel durch Besprühen mit Hexacyanoferrat(II) und Erwärmen in ihrer Lage bestimmt] werden ausgeschnitten und 30 min in 5 ml Wasser eluiert. Nach Zugabe von 5 ml 0,8 m Essigsäurelösung wird das Papier entfernt, der p_H-Wert der Lösung kontrolliert ($2{,}8 \pm 0{,}1$) und die Lösung polarographiert. — Die auf die Wanderung von Iminodiessigsäure und Glucose bezogenen Wanderweiten für 20 Komplexon-Cu-Chelate werden mitgeteilt, ebenso die zugehörigen Halbstufenpotentiale, geordnet für Komplexone mit einer, mit zwei und mit drei Carboxylgruppen. Die Lage der Halbstufenpotentiale hängt außerdem von der Chelatkonzentration ab, die daher bei der Substanzaufgabe bemessen wird. Ist dies bei Analyse von Gemischen nicht möglich, so muß nach Bestimmung der Diffusionsstromhöhe im Vorversuch entsprechend verdünnt werden. Zwar läßt sich die Elektrophorese nur zur Charakterisierung der Komplexone in etwa drei Gruppen verwenden, doch liefert die anschließende Polarographie weitere Aufschlüsse durch Heranziehung der Halbstufenpotentiale, die mit der Stabilität der Komplexe in engem Zusammenhang stehen. Der Ausbau der Methode zur quantitativen Analyse ist vorgesehen.

[1] Talanta (London) **3**, 47—53 (1959). Chem. Dep., Univ. Edgbaston, Birmingham (England). K. CRUSE

Die thermische Stabilität und die IR-Spektren weiterer Salze, die als Standardsubstanzen in Gebrauch sind, haben C. DUVAL und S. WADIER[1] in Zusammenhang mit früheren Arbeiten untersucht[2]. Zur Aufnahme der Thermolysekurven wurden je 200 mg der Stoffe auf der Thermowaage mit der Geschwindigkeit von 300° C je Stunde erhitzt. Die Spektren der Pulver mit Vaseline als Bindestoff wurden zwischen 6 und 15 μ auf dem Perkin-Elmer-Spektrometer 12C mit Steinsalzoptik aufgenommen. — Von den untersuchten Salzen eignen sich folgende zur Herstellung von Titerlösungen durch direkte Einwaage: *Bariumacetat*, als Monohydrat beständig bis 72° C, wasserfrei, beständig zwischen 96 und 240° C; *Bleinitrat*, wasserfrei, beständig bis 280° C; *Kaliumnitrat*, wasserfrei, beständig bis mindestens 737° C; *Ammoniumnitrat*, wasserfrei, beständig bis 193° C; *Ammoniumcitrat*, $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$, wasserfrei, beständig bis 161° C; *Natriumterephthalat*, wasserfrei, beständig bis 300° C; *Kaliumpalmitat*, wasserfrei zwischen 40 und 275° C. — Die Salze *Bleiacetat* (mit etwa 2,3 H_2O), *Magnesiumchlorid* (5,6 H_2O), *Kobaltnitrat* (mehr als 6 H_2O), *Uranylnitrat* (6 H_2O) und *Natriumsulfid* (9 H_2O) besitzen weder als Hydrate noch wasserfrei in irgend einem größeren Temperaturintervall eine definierte Zusammensetzung, sie eignen sich also nicht zur Herstellung von Titerlösungen durch direkte Einwaage. — Wegen der IR-Spektren sei auf die Originalarbeit verwiesen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 257—261 (1960). Lab. Recherches microanalyt., Paris (Frankreich). — [2] Vorhergehende Arbeit: DUVAL, C.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 263 (1959); vgl. diese Z. **173**, 164 (1960).

A. KURTENACKER

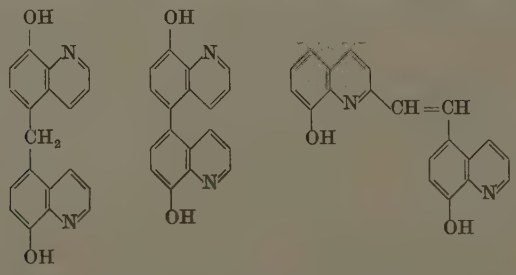
Über eine derivatographische Untersuchung von Kaliumhydrogenphthalat, das häufig als Urtitersubstanz in der Maßanalyse verwendet wird, berichten R. Belcher, L. Erdey, F. Paulik und G. Liptay[1]. Die in dem früher beschriebenen Derivatograph[2] ausgeführten Versuche Erhitzungsgeschwindigkeit (5° C oder 0,5° C/min) zeigen, daß die Zersetzung von Kaliumhydrogenphthalat bei 190 bis 200° C beginnt. Die nicht hygroskopische Substanz kann also zur Verwendung als Standard zwischen 100 und 150° C getrocknet werden. Die Zersetzung vollzieht sich in 3 Stufen. Zunächst bildet sich zwischen 200 und 380° C aus 2 Molekülen Hydrogenphthalat unter Abgabe von Phthalsäureanhydrid und Wasser Dikaliumphthalat, das bei 440° C schmilzt und unmittelbar über dem Schmelzpunkt weiter zu zerfallen beginnt. Das Endprodukt der Zersetzung ist schließlich Kaliumcarbonat.

[1] Talanta (London) **5**, 53—57 (1960). Inst. f. allg. Chem., Techn. Hochsch. Budapest (Ungarn). — [2] Paulik, F., J. Paulik u. L. Erdey: diese Z. **160**, 241 (1958). A. Kurtenacker

Über die Fällung von Metallkupferronaten aus homogener Lösung berichten A. H. A. Heyn und N. G. Dave[1] in einer vorläufigen kurzen Mitteilung. Die zu untersuchende saure Metallsalzlösung wird mit Lösungen von β-Phenylhydroxylamin und Natriumnitrit gemischt, worauf das Metallkupferronat frei von Kupferron in leicht filtrierbarer Form ausfällt. — *Ausführung.* Die Metallsalzlösung wird auf etwa 100 ml verdünnt und im Eisbad auf 0—5° C gekühlt. Phenylhydroxylamin und Natriumnitrit werden getrennt gelöst und ebenfalls scharf gekühlt; die erste Lösung wird filtriert und der Metallsalzlösung zugesetzt. Unter Rühren wird dann die Nitritlösung rasch zugefügt. Nach einigen Sekunden beginnt der Niederschlag auszufallen; man rührt noch 5 min, filtriert nach 15 min, wäscht mit Salzsäure (1:20), dann mit Ammoniak (1:3), schließlich mit Wasser, trocknet, glüht und wägt als Oxid. Cu, Fe und Ti wurden bisher auf diese Art bestimmt. Die Identität der Niederschläge mit den auf übliche Art erhaltenen Kupferronaten wird mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen bewiesen.

[1] Talanta (London) **5**, 119—120 (1960). Deptm. of Chem., Boston Univ., Boston 15, Mass. (USA). A. Kurtenacker

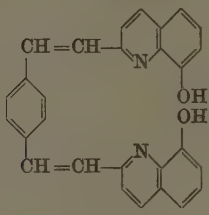
Für Chelatbildner mit zwei 8-Hydroxychinolingruppen, wie 8,8′-Dihydroxy-5,5′-bichinolylmethan (I), 8,8′-Dihydroxy-5,5′-bichinolyl (II) und ein neues Kondensationsprodukt aus 8-Hydroxychinaldin und 5-Formyl-8-Hydroxychinolin (III),



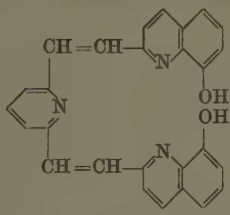
I II III

ergibt sich nach J. P. Phillips, J. F. Deye und T. Leach[1] im Vergleich mit Oxin, daß in 20%iger alkoholischer Lösung die Säurestärke kaum verändert ist,

während die Baseneigenschaften deutlich schwächer sind. Zwei weitere Verbindungen, die Kondensationsprodukte von 8-Hydroxychinaldin mit Terephthaldehyd (IV) und mit Pyridin-2,6-dialdehyd (V), sind in allen Lösungsmitteln äußerst schwer



IV

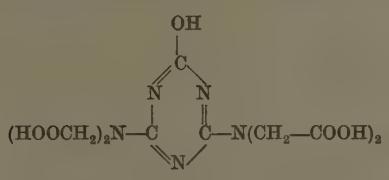


V

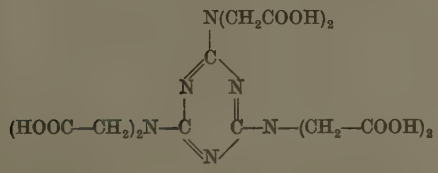
löslich. Die in 0,1 n alkoholischer Salzsäure aufgenommenen Lichtabsorptionsmaxima von I—V sind denen des Oxins ähnlich, aber zu größeren Wellenlängen hin verschoben. I und II geben mit Fe^{3+} und Al^{3+} Niederschläge mit dem Molverhältnis Chelatbildner : Metall = 3:1; es tritt also nur eine Oxychinolingruppe in Reaktion. Entsprechend bildet I mit Cu^{2+} und Zn^{2+} Chelate mit dem Molverhältnis 2:1. Von II dagegen können mit Cu^{2+}, Ni^{2+} und Zn^{2+} Verbindungen der Zusammensetzung 1:1 erhalten werden. III bildet mit Cu^{2+} ein 2:1-Chelat.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 131—135 (1960). Univ. Louisville, Ky. (USA). G. Denk

Neue metallkomplexbildende Polycarbonsäuren aus der Triazinreihe beschreiben R. P. Lastovsky, I. D. Kolpakova und N. M. Djatlova[1]. Die beiden Verbindungen 2-Hydroxy-4,6-diamino-1,3,5-triazin-N,N,N′,N′-tetraessigsäure (I) und 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-N,N,N′,N′,N″,N″-hexaessigsäure (II) bilden mit



I



II

einer Reihe von Metallen stabile Chelatkomplexe, an deren Bildung auch die Stickstoffatome des heterocyclischen Systems beteiligt sind. (Wegen der Darstellung der Verbindungen muß auf das Original verwiesen werden.)

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 419—423 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Forschungsinst. f. chemische Reagentien, Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Einige alkylsubstituierte Succinyl- und Glutarylchloride werden von R. Belcher, L. Ottendorfer und T. S. West[1] auf ihre Eignung *als hydrolytische Reagentien zur Wasserbestimmung* in Fortführung der Arbeiten von J. Lindner[2,3] zur C,H-Bestimmung getestet. Dabei wird ein wasserdampfbeladener Gasstrom (N_2) durch das Säurechlorid geleitet, der gebildete Chlorwasserstoff in Wasser absorbiert und alkalimetrisch bestimmt. Untersucht sind im einzelnen: *Succinyl-, α,α-Dimethylsuccinyl-, α,α-Diäthylsuccinyl-, Glutaryl-, β,β-Dimethylglutaryl-, β-Methyl-β-äthylglutaryl-, β,β-Diäthylglutaryl-, Cyclohexyl-1′,1′-diacetyl-* und *Naphthylchlorid.* Empfohlen werden lediglich Dimethylglutaryl- und wegen seiner geringeren Flüchtigkeit vor allem Methyläthylglutarylchlorid. Die besten *Arbeitsbedingungen* sind auf Grund eingehender Untersuchungen festgelegt. 5 ml Reagens sind meist ausreichend (genügen für 700—800 mg H_2O). Bis zu 25 mg Wasser lassen sich mit einem Fehler von $\pm$ 2% innerhalb 30 min bestimmen. Das Reagens wird dabei auf 40—70° C erwärmt, Strömungsgeschwindigkeiten von 30—50 ml/min sind zulässig. Die verwendete Apparatur ist beschrieben (Skizze im Original). Die Methode wird mit verschiedenen Kristallhydraten ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$) getestet. Die präparative Darstellung der Säurechloride ist ebenfalls angegeben.

[1] Talanta (London) **4**, 166—173 (1960). Univ. Birmingham (England). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2025 (1922); vgl. diese Z. **65**, 335 (1924/25). — [3] Diese Z. **66**, 305 (1925). E. Bankmann

Formaldoxim als analytisches Reagens. Z. Marczenko und J. Minczewski[1] teilen mit, daß sie ausgedehnte Untersuchungen über Formaldoxim als Reagens ausgeführt haben, über die sie im einzelnen später berichten wollen. Sie haben festgestellt, daß zahlreiche Metalle in alkalischem Medium mit Formaldoxim lösliche Komplexe bilden, von denen einige gefärbt sind und zur colorimetrischen Bestimmung der Metalle dienen können. Sulfide, Hydroxide und andere schwer lösliche Metallverbindungen lösen sich in Formaldoxim. Die Koordinationszahl des Formaldoxims in verschiedenen Komplexen ist 6. Die Wertigkeitsstufen der Metalle in den Komplexen konnten bestimmt werden. Besondere Untersuchungen beziehen sich auf Autoxidationsvorgänge in den Formaldoximlösungen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 515—517 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anal. Chem., Techn. Hochschule Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Als neues Reagens für photometrische Bestimmung, Extraktion, Fällung und Mitfällung von Elementen, welche komplexe hydrophobe Anionen bilden (z. B. $SbCl_6^-$, $TlCl_4^-$, $Zn(CN)_4^{2-}$) empfehlen V. I. Kuznecov und L. I. Bolšakova[1] den *Butylester des Rhodamin B* („Butylrhodamin"[I]). I eignet sich in weitem p_H-Bereich für die von Kuznecov[2] „Farbreaktion in fester Phase" genannten Reaktionen. Die gebildeten schwerlöslichen Farbsalze können mit Benzol, Chloroform u. a. extrahiert werden und eignen sich zur photometrischen Bestimmung der betreffenden komplexbildenden Elemente. Bei Verwendung von I können nach der „Nitrat-Methode"[3] durch Mitfällung noch 0,1 μg Plutonium aus 100 ml Lösung vollständig ausgefällt werden. I wird durch Umsetzung von Butylbromid mit dem wasserfreien Natriumsalz von Rhodamin B dargestellt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 523—527 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochemie u. anal. Chemie, Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). — [2] Kuznecov, V. I.: Uspechi Chimi **18**, 75 (1949). — [3] Kuznecov, V. I., u. T. G. Akumova: Radiochimia **3**, 357 (1960). — Atomnaja Energija **8**, 148 (1960).

H. Wunderlich

Farblacke von Pyromellitein-Indicatoren mit Metallionen beschreibt J. A. Bishop[1]. Es handelt sich um bereits früher[2] untersuchte Indicatoren, die durch Kondensation von Pyromellithsäuredianhydrid mit Phenolen gewonnen werden. Nach den jetzt durchgeführten Versuchen geben die Indicatoren mit vielen Metallionen in schwach saurer, ammoniakalischer oder ätzalkalischer Lösung Farblacke (Tabellen im Original). Die Nachweisempfindlichkeiten sind aber in den meisten Fällen gering. Nur das bromierte Tetraresorcin-pyromellitein gibt intensiv gefärbte Lacke, von denen besonders der mit Magnesium entstehende leuchtend rote Lack zum Nachweis des Magnesiums dienen kann. Versetzt man 1 ml der Magnesiumlösung mit 1 Tr. der 0,1%igen Indicatorlösung und macht mit 1 n Ammoniak gerade ammoniakalisch, so sind noch 1,5 ppm Mg an der Rotfärbung zu erkennen. Die Elemente der Erdalkaligruppe geben die Reaktion nicht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 124—126 (1960). Coll. of Engng. Newark, N. J. (USA). — [2] Bishop, J. A.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 117, 221 (1960); vgl. diese Z. **177** 435 (1960); **178**, 288 (1961). A. Kurtenacker

Als neue Säure-Base-Indicatoren für größere p_H-Werte empfiehlt N. V. Čugreeva[1] 1. das p-Nitrophenylosazon der Dioxyweinsäure (Umschlagbereich: p_H 12,6—13,5), 2. das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der Dioxyweinsäure (12,3—13,3), 3. das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure (11,9—12,9), 4. das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von Aceton (11,6—12,6). Mit Hilfe dieser Indicatoren [vor allem 1. und 2.] ist es z. B. möglich, Natriumhydroxyd unter anderem neben Ammoniak und Natriumphenolat durch Titration zu bestimmen. Mg und Ni stören, da deren Hydroxyde die Indicatoren adsorbieren. Ca, Sr, Ba, Al, Fe, Zn, Mn, Ag und Cd stören in 1 m Lösung nicht.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 391—393 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatsuniv. Saratov (UdSSR). H. Wunderlich

Über den Ursprung der Kristallkeime bei Fällungsreaktionen hat R. B. Fischer[1] Untersuchungen angestellt, die zeigen, daß die Teilchengröße eines Niederschlages von der Art der Herstellung und Aufbewahrung des zur Bereitung der Reagentienlösung benutzten Wassers abhängt. Es wird angenommen, daß es sich bei der Bildung der Niederschläge um eine induzierte Keimbildung an Teilchen handelt, die auch in reinstem Wasser stets vorhanden sind. Eine zweite Abhandlung von R. B. Fischer[2] bezieht sich auf die Abhängigkeit der Teilchengröße eines Niederschlages von der Form, in der das Reagens zugesetzt wird. An zahlreichen Beispielen wird gezeigt, daß ein Ionenniederschlag immer viel feinteiliger ausfällt, wenn das Reagens in fester Form statt in Lösung zugesetzt wird. Der Effekt wird um so deutlicher, je kleiner die Teilchen des festen Reagenses sind. Auch die Zugabe eines frisch gelösten inerten Elektrolyten beeinflußt die Teilchengröße des Niederschlages. Die Einflüsse sind durch Übersättigungserscheinungen nicht befriedigend zu erklären.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 501—508 (1960). Dept. of Chem., Indiana Univ. Bloomington, Ind. (USA). — [2] Fischer, R. B.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 508—514 (1960). A. Kurtenacker

Die Austauschextraktion von Metallen in Form ihrer fettsauren Salze untersuchen L. M. Gindin, P. I. Bobikov, E. F. Kouba und A. V. Bugaeva[1] und geben an, daß durch Alkalizusatz eine bessere und schnellere Extraktion ermöglicht wird. Wäßrige Lösungen der Sulfate, Chloride oder Nitrate von Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Zn und Al wurden unter Zugabe variierender Mengen Natronlauge mit Lösungen von aliphatischen Moncarbonsäuren (C_7—C_9) in Kerosin (400 g/l) extrahiert. Die Metalle werden dabei in Form ihrer fettsauren Salze extrahiert, wobei der Verlauf

der Extraktion und deren p_H-Abhängigkeit beschrieben werden können durch $\lg a = K + n \cdot p_H$ (a = Verteilungskoeffizient, K = eine von der Basizität des Kations abhängige Konstante, n = Wertigkeit des Kations). Bei vorgegebenem p_H-Wert nimmt K für die einzelnen Metalle in der folgenden Reihenfolge ab: Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Co. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, eine Trennung der Kationen durch Extraktion bei verschiedenen p_H-Werten durchzuführen.

[1] Z. neorg. Chim. **5**, 1868—1875 (1960) [Russisch]. Hüttenmetallurgisches Kombinat „Savenjagin" Novilsk (UdSSR). R. WUNDERLICH

Einen Apparat für die fraktionierte Destillation von Proben bei spektrographischen Analysen beschreibt L. PSZONICKI[1]. Die Probe wird in einem Graphittiegel erhitzt, der als elektrischer Widerstandsofen dient. Die Temperatur wird mit einer Photozelle gemessen. Die Dämpfe der zu bestimmenden Verunreinigungen der Probe werden unmittelbar auf der zur spektrographischen Bestimmung dienenden Elektrode kondensiert. Die Destillation erfolgt an der Luft. Durch die Vordestillation wird die Nachweisempfindlichkeit einzelner Elemente um bis zu drei Größenordnungen erhöht. Anwendungen der Apparatur bzw. des Destillationsverfahrens vgl.[2].

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 139—147 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. f. anal. Chem., Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss. Warschau (Polen). — [2] CZAKOW, J., L. PSZONICKI u. Z. WALEWSKA: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 753 (1958). — PSZONICKI, L.: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 261 (1960); vgl. diese Z. **172**, 393 (1960). A. KURTENACKER

Die Konstruktion einer zweiteiligen Mikroglaselektrode mit einer dünnen Membran von 15—20 μ beschreibt M. T. BUSH[1] in einer Kurzmitteilung. Mit ihr können p_H-Messungen an einem kleinen Tropfen einer Lösung, der zwischen die 2 Teile (die Glasmembranelektrode mit Platinbezugselektrode und die Kalomelelektrode) gebracht wird, in sehr kurzer Zeit vorgenommen werden. Die Lösung ist leicht zu entfernen (Filterpapier) und die Glaselektrode ist zu neuen Messungen bereit. Sie kann auch in der üblichen Weise durch Eintauchen in die Probelösung benutzt werden.

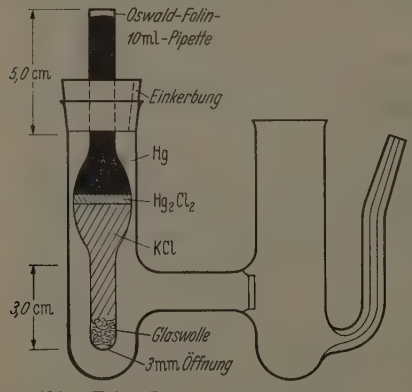


Abb. 1. Kalomelbezugselektrode nach LANDRY

[1] Microchemic. J. **4**, 216—217 (1960). Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn. (USA). E. BANKMANN

Eine niederohmige, transportsichere, gesättigte Kalomelelektrode wird von A. S. LANDRY[1] angegeben. Entsprechend Abb. 1 kann diese aus einer Oswald-Folin-Pipette angefertigte Bezugselektrode auch bequem in kleine bei polarographischen Analysen verwendete H-Gefäße eingesetzt werden. Die Elektrode kann leicht mit einem Glasfrittendiaphragma an Stelle der Glaswolle verschlossen werden. Das Einschmelzen dieses Diaphragmas (aus Glaspulver) und die Füllung der Elektrode werden ausführlich

beschrieben. Die Potentialeinstellung solcher Elektroden ist — gegen die Chinhydronelektrode gemessen — auf 0,0006 V reproduzierbar.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 391—393 (1960). Internat. Cooperation Administration USOM. Lima (Peru). K. Cruse

Zur Eichung eines Azotometers empfiehlt E. Stehr[1], das zu eichende Gerät mit einer Ultramikrobürette zu verbinden und die Eichung durch Überführen einer gemessenen Menge Stickstoff durchzuführen. — *Arbeitsweise.* Man stellt die Sperrflüssigkeit der Ultramikrobürette (Quecksilber) auf die 1,0 ml-Marke; die Sperrflüssigkeit des Azotometers (Kalilauge) bringt man auf eine Marke, die 1 bis 2 mm unterhalb des oberen Endes der Azotometerkalibierung liegt. Dann verbindet man beide Geräte miteinander und führt in das Azotometer verschiedene Gasmengen über (maximal 0,8—0,9 ml). Die Kalibierung erfolgt durch Vergleich mit den Ablesungen an der Ultramikrobürette.

[1] Microchem. J. **4**, 207—212 (1960). Texaco Res. Center, Texaco Inc., Beacon, N.Y. (USA). G. Kainz

---

4. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bei Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Gaschromatographie in der Lebensmittelanalytik berichten W. Diemair und E. Schams[1] über die *Bestimmung der niederen, flüchtigen Fettsäuren in Lebensmitteln.* Es werden Arbeitsvorschriften angegeben, um aus *Frischmilch, Butter* und *Käse* die freien Säuren durch Extraktion oder Destillation zu isolieren. Die anschließende gaschromatographische Bestimmung erfolgt unter Verwendung einer mit Sebacinsäure-Sebacinat als stationärer Phase gefüllten 2 m Säule bei 140° C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml Helium/min. Unter diesen Bedingungen werden *Ameisen-, Essig-, Propion-* und *Buttersäure* in Form symmetrischer Banden getrennt. — Verff. beschreiben weiter einen einfachen und empfindlichen gaschromatographischen Säurenachweis in *Brot.* — Mit der gleichen Empfindlichkeit kann die Zusammensetzung oder eine Änderung des Gehaltes an einzelnen Säuren in *alkoholischen Getränken* verfolgt werden, wie an zwei Sherryweinen verschiedener Herkunft bewiesen wird. Da die flüchtigen Säuren auch zu den Aromakomponenten des Weines zu rechnen sind, kann die Gaschromatographie objektive Aussagen über die Zusammensetzung des Buketts liefern.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **112**, 457—463 (1960). Univ.-Institut f. Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M. H. Garschagen

Zur Nitratbestimmung mit Brucin in Fleisch geben W. A. Landmann, M. Saeed, K. Pih und D. M. Doty[1] eine verbesserte Vorschrift an, die eine besonders einfache und schnelle Bestimmung mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ zuläßt. Störungen durch Nitrit werden nicht beobachtet. — *Ausführung.* 10,0 g Fleisch werden mit 40 ml Wasser 3 min homogenisiert, mit 20 ml Wasser in ein 250 ml-Becherglas übergeführt, 1 Std auf dem Dampfbad erhitzt und durch ein Whatman-Filter Nr. 42 in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Man spült mit 3mal 10 ml Wasser nach und füllt zur Marke auf. Diese Lösung soll 10—50 μg $NaNO_3$/ml enthalten. Pökellösung wird 1:10 mit Wasser verdünnt. Von Pökelsalz löst man 1 g in 100 ml Wasser und verdünnt 10 ml oder eine geeignete Menge davon auf 100 ml, so daß der oben angegebene Konzentrationsbereich erreicht wird. —

1 ml der Probe sowie 1 ml Wasser (Reagentienblindwert) und nochmal 1 ml Probe (Probenblindwert) versetzt man mit je 0,1 ml gesätt. Harnstofflösung und 1 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen 85%iger Phosphorsäure und konz. Schwefelsäure (D 1,84). Nach 5 min kühlt man in einem Wasserbad auf etwa 10° C ab und gibt 1 ml Brucinlösung zu (10 g Brucin werden in 95%igem Äthanol unter Zusatz von 3 ml Wasser zu 100 ml gelöst). Zum Probenblindwert gibt man statt dessen 1 ml 95%igen Alkohol. Dann setzt man genau 9 ml Säuregemisch zu. Man mischt mit einem Glasstab gründlich durch und läßt 1 min stehen. Jetzt werden die Reagensgläser aus dem kalten in ein siedendes Wasserbad gebracht und nach 2 min wieder im kalten Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann mißt man die Absorption gegen dest. Wasser bei 410—425 nm und zieht beide Blindwerte ab. Eine Eichkurve, die mit Standardlösung aufgestellt wird, ist in dem angegebenen Bereich gerade.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 531—535 (1960). Amer. Meat. Inst. Found., Univ. Chicago, Ill. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Ein Schnellverfahren zum papierchromatographischen Nachweis der zugelassenen Konservierungsmittel in Lebensmitteln geben G. HEROLD und G. DICKHAUT[1] an. — *Arbeitsvorschrift.* Aus 10—20 g Substanz werden die Konservierungsmittel durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern des angesäuerten Destillats isoliert. Der Ätherextrakt wird nach Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 auf etwa 2 ml eingeengt. Diese Lösung wird zur Papierchromatographie verwendet. Man arbeitet nach der Rundfilter-Methode in der Ausführungsform nach J. PELTZER[2] (zwei aufeinander gestellte Petri-Schalen, Wollfaden für die Zuführung des Fließmittels) mit dem Unterschied, daß an Stelle des Wollfadens ein Papierröllchen benützt wird. Man trägt auf zwei gegenüberliegenden Stellen eines Kreises von 1 cm Radius auf. Als Fließmittel dient die Mischung n-Butanol-abs. Alkohol-2%ige Ammoniaklösung-12%ige Ammoniumcarbonatlösung (40:11:9:9). Zur Identifizierung werden folgende Sprühmittel herangezogen: 1. 1%ige wäßrige Natriummetaperjodatlösung, 2. 5%ige Kaliumpermanganatlösung, 3. Benzidinreagens (1 g Benzidin + 8 g Trichloressigsäure + 20 ml Eisessig + 96%iger Alkohol auf 200 ml), 4. Mischung aus 9 ml 0,6%iger H_2SO_4-Lösung und 1 ml gesätt. $MnSO_4$-Lösung, 5. Lösung von 5 g $FeCl_3$ und 5 g $FeSO_4$ in 100 ml Wasser. Nach dem Trocknen des Papiers mit Hilfe eines Föhns wird das Papier in zwei Hälften aufgeteilt. Die eine Hälfte wird mit dem Sprühmittel 1 vor-, und nach dem Trocknen mit Sprühmittel 2 nachbehandelt. Überschüssiges $KMnO_4$ wäscht man nach etwa 2 min unter fließendem Wasser aus. Mit dem Föhn wird nur leicht angetrocknet. Beim Besprühen mit Lösung 3 werden *p-Hydroxybenzoesäureester*, *Sorbinsäure* und *Ameisensäure* als dunkelblaue Segmente auf hellblauem Grund sichtbar. Die andere Hälfte des Papiers wird mit Lösung 4 besprüht, mit dem Föhn angetrocknet und nach etwa 3 min noch feucht mit Lösung 5 behandelt. *p-Hydroxybenzoesäureester*, *Benzoesäure* und *Sorbinsäure* erscheinen sofort als grüne, violette und gelbe Segmente. *Hexamethylentetramin* kann im Wasserdampfdestillat in der üblichen Weise nachgewiesen werden.

[1] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **14**, 160—162 (1960). — [2] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **11**, 31 (1957); vgl. diese Z. **158**, 445 (1957). L. ACKER

Die Bestimmung des Aneurins mit der Thiochrommethode hat H. N. HAUGEN[1] studiert und dabei besonders den Einfluß folgender Faktoren untersucht: Reihenfolge der Zugabe der Reagentien, Konzentration an Kaliumhexacyanoferrat(III), Oxydationsdauer, Temperatur. Die Zugabe von Alkali *vor* dem Oxydationsmittel

ist nicht zu empfehlen, da Aneurin dabei teilweise zerstört wird. Die Frage, ob man die Vitamin B_1-haltige Lösung zu dem vorgemischten alkalischen Oxydationsmittel geben soll oder umgekehrt, ist noch nicht gelöst. Die höchste Fluorescenz wird erhalten, wenn man die Aneurinlösung langsam zu dem alkalischen Oxydationsgemisch laufen läßt. Da ein Überschuß an Kaliumhexacyanoferrat(III) gebildetes Thiochrom zerstört, ist es vorteilhaft, mit einer geringen Konzentration an Oxydationsmittel zu arbeiten. Mit 0,1%iger Lösung werden die höchsten Fluorescenzintensitäten erhalten. Eine Zugabe von Methanol, das die Oxydation des Thiochrom verhindern soll, wird nicht für erforderlich gehalten, wenn die Konzentration des Oxydationsmittels niedrig gehalten wird. Die günstigste Oxydationsdauer wurde zu 90 sec ermittelt. Es wird für erforderlich gehalten, nach Ausschütteln mit Isobutanol die Schichten möglichst rasch voneinander zu trennen. Nach der Abtrennung spielt die Zeitdauer des Stehenlassens keine große Rolle mehr. Isobutanolextrakt und der zum Vergleich benützte Chininstandard müssen gleiche Temperatur haben. Eine Klärung der Isobutanolextrakte ist nicht notwendig, wenn die Zugabe der Aneurinlösung zum Oxydationsgemisch langsam erfolgt. — *Arbeitsvorschrift.* 5 ml 40%ige Natronlauge und 0,2 ml 0,1%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben gemischt. Nach 15 sec werden 10 ml der Vitamin B_1-haltigen Lösung (höchstens 10 μg/100 ml enthaltend) langsam aus einer Bürette unter Umschwenken zugefügt (Dauer 40 sec). Das Schwenken des Kolbens wird weitere 50 sec fortgesetzt, worauf man die Oxydation durch Zugabe von 2 Tr. einer 3%igen H_2O_2-Lösung unterbricht. Man setzt 25 ml Isobutanol unter Umschütteln zu und schüttelt noch weitere $1^1/_2$ min. Man zentrifugiert in einem Zentrifugenglas 30 sec, pipettiert die Isobutanolschicht ab und mißt die Fluorescenzintensität, wobei als Standard eine Chininsulfatlösung (0,05 mg/100 ml 0,1 n Schwefelsäure) dient. Die Vitamin B_1-Standardlösungen sowie die Reagentienblindlösungen werden in der gleichen Weise behandelt.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. 12, 253—260 (1960). Med. Dep. A, Rikshospitalet, Oslo (Norwegen). L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung von Schwefelsäurenebeln in der Atmosphäre. J. V. Kerrigan, K. Snajberk und E. S. Anderson[1] berichten über vergleichende Versuche, die sie angestellt haben, um die Eignung eines elektrostatischen Fällungsapparates, des Impingers von Greenburg-Smith und eines Sinterglasfilters zum Auffangen der Schwefelsäurenebel, besonders auch in Anwesenheit eines hohen SO_2-Untergrundes, zu prüfen. Die Versuche zeigen, daß die Instrumente im Konzentrationsbereich von 0,5—150 mg Schwefelsäurenebel je Kubikmeter reproduzierbare Resultate geben. Sie sind zu Bestimmungen unter Feldbedingungen geeignet.

[1] Analyt. Chemistry 32, 1168—1171 (1960). Sanitary Engng. Res. Lab., Univ. Richmond 4., Calif. (USA). A. Kurtenacker

Zur gaschromatographischen Bestimmung von Helium und Neon in ihren Konzentraten bzw. Gemischen hat E. Zieliński[1] einen Apparat entwickelt, der nach dem Prinzip der Gas-Feststoff-Chromatographie arbeitet und mit Wärmeleitfähigkeitszellen (Glasröhre mit Wolframdraht) als Detektor versehen ist. Als Füllung der chromatographischen Säule dient Adsorptionskohle R polnischer Herkunft (Korngröße 0,5—2 mm), die vor dem Gebrauch durch 3—4 Std Erwärmen auf 150—160° C unter Vakuum direkt in der Kolonne aktiviert wird. Die eigentliche

Trennsäule von 100 cm Länge und 6 mm Innendurchmesser wird in Form einer Spirale von 6 cm Durchmesser in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Thermostat untergebracht. Der als Schleppgas dienende Wasserstoff (Störmungsgeschwindigkeit von 30—50 ml/min) wird vor dem Eintritt in den chromatographischen Apparat auf einer ähnlichen Säule bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs von Resten an Verunreinigungen gereinigt. Die zu untersuchende Gasprobe wird mittels einer Gasbürette in der Menge von 10 ml in den Weg des gereinigten Schleppgases eingeführt. — Die quantitative Auswertung der Chromatogramme geschieht durch die Ermittlung der Flächen unter den betreffenden chromatographischen Banden aus der Peakhöhe und -breite[2] und Vergleich mit Eichproben. — Bei der Untersuchung von Helium- bzw. Neonkonzentraten müssen die darin anwesenden Gase H_2 und N_2 auf die übliche gasanalytische Art getrennt ermittelt werden. Für die Bestimmung von kleinen He-Konzentrationen im Ne-Überschuß bedient man sich einer Anreicherungssäule, die bei derselben Temperatur, mit gleichem Schleppgas und mit gleicher Füllung wie die Trennsäule, doch für größere Gasproben, arbeitet. Das aus der Anreicherungssäule austretende Gas wird in den eigentlichen chromatographischen Apparat so lange dosiert, bis die He-Zone aus dem chromatographischen Spektrum völlig verschwindet. Man zählt dann die Flächen der sämtlichen He-Banden zusammen, überführt auf die angegebene Art in He-Volumen und überrechnet an den He-Gehalt mit Berücksichtigung des Volumens der ursprünglich zur Analyse gelangten Gasprobe. — Der Bestimmungsfehler des beschriebenen Verfahrens soll nicht größer sein als $\pm 2\%$.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 297—307 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Berg- und Hüttenmännische Akad., Kraków (Polen). — [2] Cremer, E., u. W. Roselius: Angew. Chem. **70**, 42 (1958); vgl. diese Z. **164**, 413 (1958).

M. Hřivnáč

Ein optisches Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte in Gasen beschreibt J. Milewski[1]. Das Verfahren beruht auf der Reaktion des Sauerstoffs mit Phosphor und der turbidimetrischen Messung der dabei entstehenden Nebel. Es können Sauerstoffgehalte von 0—1% erfaßt werden, Beimengungen von Stickstoff, CO_2, SO_2, COS usw. stören nicht. Das zu untersuchende Gas wird bei Gehalten von 0,5—1,0% Sauerstoff mit der 5fachen Menge sauerstofffreiem Stickstoff gemischt und mit der Geschwindigkeit 20 l/Std durch das Reaktionsgefäß geleitet (bei Gehalten von 0—0,15% O_2 entfällt die Verdünnung mit N_2). Das Reaktionsgefäß ist ein Glasrohr von 30 mm ⌀, das bis zu einer Schichthöhe von 60—100 mm mit granuliertem Phosphor gefüllt ist und durch das von oben nach unten Wasser fließt, während das zu untersuchende Gas von unten nach oben strömt. Unmittelbar über dem Reaktionsrohr befindet sich der Analysator, ein horizontal liegendes Stück Vinidur-Rohr, das beiderseits mit Plättchen aus Kunststoffglas abgeschlossen ist. Das Licht einer Glühbirne durchleutet das Rohr und fällt dann auf die mit der üblichen Meßeinrichtung verbundene Photozelle. Der Apparat wird mit Gas von bekanntem Sauerstoffgehalt geeicht. Es werden 2 Eichkurven aufgenommen, eine für Gehalte von 0,00—0,15% und die zweite für 0,0 bis 1,0% O_2. Beide Eichkurven sind gekrümmt. — Die Originalarbeit enthält mehrere Skizzen und ein Schema der elektrischen Anordnung der Apparatur.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 129—137 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zusfass.) Lehrk. f. anorg. chem. Technol. d. Techn. Hochsch. u. Inst. f. phys. Chem., Akad. Wiss. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Ein chromatographisches Verfahren zur Trennung von molekularem Chlor und Chlorwasserstoff voneinander in Gasen (wie sie z. B. bei der Oxydation von Erdölkohlenwasserstoffen erhalten werden) beschreiben M. Filipescu und M.

AURELIAN[1]. Bringt man eine kleine Menge des zu untersuchenden Gasgemisches in ein Glasrohr, dessen Innenwand feucht ist, und läßt man dann ein inertes Gas, Luft oder besser Kohlendioxid, durchströmen, so wird nur das freie Chlor eluiert, während der Chlorwasserstoff (unterhalb einer gewissen Sättigungsgrenze) quantitativ im Rohr zurückbleibt. Die beiden Gase können dann getrennt nach üblichen Methoden bestimmt werden. — *Ausführung.* Der wesentliche Teil des verwendeten Apparates ist das Reaktionsrohr von 25—30 mm ⌀ und 200—250 mm Länge, das an einem Ende mit einem Dreiwegehahn, am anderen Ende mit einem Einweghahn versehen ist. Der Dreiwegehahn ist über einen Strömungsmesser mit der CO_2-Quelle verbunden, der Einweghahn stellt die Verbindung mit dem Absorptionsgefäß für das Chlorgas her; das Restgas (CO_2) tritt dann durch ein Rotameter zur Bestimmung der Gasmenge ins Freie. Als günstigste Versuchsbedingungen erwiesen sich die Anwendung von 1 ml zu untersuchendem Gasgemenge, eine CO_2-Strömungsgeschwindigkeit von 80 ml/min und eine Elutionszeit von 6 min. Wenn die Menge des freien Chlors größer ist als 0,1 ml, absorbiert man es in Jodlösung und bestimmt es durch Rücktitration mit Thiosulfatlösung. Kleinere Chlormengen werden in o-Tolidin aufgefangen und auf Grund der Intensität der Gelbfärbung colorimetrisch bestimmt. Liegt mehr als 0,1 ml Chlorwasserstoff vor, so titriert man nach VOLHARD, kleinere Mengen HCl werden mit Silbernitrat nephelometrisch erfaßt. 0,0004 ml Cl_2 bzw. HCl können noch sicher bestimmt werden.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 478—482 (1960) [Rumänisch]. A. KURTENACKER

Wasser, Abwasser. *Die titrimetrische Bestimmung von Nitraten im Wasser* gründet D. CEAUSESCU[1] darauf, daß die Nitroderivate der Phenoldisulfonsäure eine Anlagerungsverbindung mit Methylenblau im Molverhältnis 1:1 bilden, die sich aus wäßriger Phase mit Benzol quantitativ ausschütteln läßt. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Wasserprobe mit 0,1—1 mg NO_3^-, aus der bereits vorher störendes Chlorid mit Ag_2SO_4 (4,937 g/l, 1 ml entspricht 1 mg Cl^-) ausgefällt worden ist, wird auf dem Wasserbad eingedampft. Dann fügt man 1 ml Phenoldisulfonsäure [25 g krist. Phenol mit 150 ml Schwefelsäure (D 1,84) 6 Std auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt] unter Rühren zu, läßt 10 min stehen und versetzt mit 5—10 ml Wasser. Anschließend wird mit 6 n Natronlauge bis zum Äquivalenzpunkt neutralisiert, darauf gibt man 0,6 n NaOH-Lösung bis zur kräftigen Gelbfärbung zu, die sich bei Zusatz eines weiteren Tropfens 0,6 n Natronlauge nicht mehr vertieft. In einem Meßkolben wird auf 50 oder 100 ml aufgefüllt. Bei der eigentlichen Bestimmung werden zwei gleichgroße Proben aus diesem Meßkolben entnommen, die man mit 0,5 ml 0,6 n Natronlauge, 50—100 ml Wasser und gleichen Mengen Benzol versetzt. Man titriert dann mit einer 0,001 n Methylenblaulösung unter energischem Schütteln. Sobald die Farbe der wäßrigen Schicht von Gelbgrün in intensives Grün mit einem Stich ins Bläuliche umgeschlagen ist, empfiehlt es sich, die eine Probe um 0,1—0,2 ml stärker auszutitrieren. Dabei soll die wäßrige Schicht dieser Probe blau geworden sein, die der anderen Probe blau-grün, die Benzolschicht blauviolett. Der Titer der Methylenblaulösung wird mit Standard-KNO_3-Lösung unter den gleichen Bedingungen festgestellt. — Die Analysengenauigkeit beträgt etwa $\pm 5\%$.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 646—648 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Hygiene, Timisoara (Rumänien). H.-J. DREWITZ

Den chromatographischen Nachweis von kleinen Mengen organischer Säuren in Flußwasser führen H. F. MUELLER, T. E. LARSON und M. FERRETTI[1] durch. Die Wasserproben werden in einer Flasche, die einige NaOH-Plätzchen enthält, gesammelt. Man filtriert, dampft 3—4 l des Wassers auf etwa 30 ml ein, säuert an, filtriert und extrahiert die organischen Säuren in 15 Std mit Äther. In der Ätherphase werden die Säuren mit verd. Natronlauge gegen Bromthymolblau titriert.

Der Äther wird verdampft und die wäßrige Phase, die nun die Natriumsalze enthält, auf 1 ml konzentriert. Dieses Konzentrat gibt man auf eine mit verd. Schwefelsäure getränkte Kieselsäure-Säule und chromatographiert nach H. F. Mueller, T. E. Larson und W. J. Lennarz[2]. Man eluiert mit 1-Butanol-Chloroform und titriert die 5 ml-Fraktionen mit 0,02 n alkoholischer Natronlauge gegen Bromthymolblau. Hierbei werden die einzelnen Säuren noch nicht vollständig getrennt. Man führt deshalb mit den entsprechenden Fraktionen weitere chromatographische Trennungen an geeigneten Säulen durch. Mit gutem Erfolg kann auch die absteigende papierchromatographische Trennung der Hydroxamate (die Natriumsalze werden in die Ester übergeführt und mit Hydroxylaminhydrochlorid in alkalischem Milieu umgesetzt) auf Whatman-Papier Nr. 1 mit 1-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) verwendet werden. Andere organische Säuren (hauptsächlich Disäuren) können besser als freie Säuren mit der organischen Phase eines Gemisches aus 1-Pentanol und 5 m Ameisensäure getrennt werden. — Für *Wasserproben aus dem Ohio, Mississippi und Illinois* sind Chromatogramme angegeben. Es werden fast 20 Säuren identifiziert.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 687—690 (1960). Illinois State Water Survey, Urbana Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 41 (1958); vgl. diese **Z. 164**, 350 (1958).

Margot Zimmermann

Zur quantitativen Bestimmung von Phenolen in natürlichen Wässern bei Konzentrationen von 0,001 mg/l und mehr empfehlen W. T. Kaplin und N. G. Fesenko[1] das colorimetrische Verfahren mit 4-Amino-antipyrin (4-AAP) als Reagens. — *Ausführung.* Bei Phenolgehalten von 0,001—0,005; 0,005—0,05; 0,05—0,10 bzw. 0,10—0,50 mg/l versetzt man Proben von 1000, 500, 300 bzw. 100 ml mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml 10%iger $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung je 100 ml Probe, destilliert etwa 9/10 der Probe und damit alles Phenol über und füllt das Destillat zur Ausgangsmenge auf. Je nach oben genanntem Phenolgehalt werden zugesetzt 5,0; 2,5; 1,5 bzw. 0,5 ml Pufferlösung (20 g NH_4Cl in 100 ml 25%igem Ammoniak; p_H 9,8), 10, 5, 3 bzw. 1 ml 4-AAP-Lösung (1 g 4-AAP in 500 ml Wasser, Haltbarkeit 10 Tage) sowie 10, 5, 3 bzw. 1 ml $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung (8 g in 100 ml Wasser, Haltbarkeit 10 Tage). Nach 15 min schüttelt man mit 25, 20, 15 bzw. 8 ml einer Mischung aus 100 ml $CHCl_3$ und 200 ml Isoamylalkohol aus. Der Extrakt wird durch ein Papierfilter in eine 10 mm lange Küvette filtriert und unter Verwendung eines Blaufilters photometriert. Die Eichkurven werden mit Standardlösungen von Phenol gewonnen. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 10\%$.

[1] Gig. i Sanit. **25**, Nr. 8, 41—43 (1960) [Russisch]. Inst. f. Wasserchem., Akad. Wiss., UdSSR. H.-J. Drewitz

Für die Molybdänbestimmung in Legierungen messen I. P. Charlamov, P. Ja. Jakovlev und M. I. Lykova[1] die Extinktion des Molybdations bei 230 nm. Nach den durchgeführten Versuchen sind folgende Störionenkonzentrationen maximal zulässig: 0,5 μg V, 20 μg Re, 75 μg Al, 30 μg Si, 40 μg W (alle Angaben je ml), je 10^{-3} n für Sulfat-, Chlorid- und Perchlorat- sowie 10^{-5} n Nitration, weswegen auf sorgfältiges Fernhalten von Nitrat zu achten ist. Der Bestimmungsfehler (95% Sicherheit) beträgt $\pm 0{,}034\%$, die Standardabweichung 0,05. — *Arbeitsweise.* 0,1—0,5 g Probegut löst man in 50 ml Salzsäure (D 1,19) und oxydiert mit 3—5 ml Salpetersäure (D 1,4). Legierungen auf Ni-, Co- und Cr-Grundlage setzt man bei der Einwaage 0,1 g metallisches Eisen zu. Nach vollständiger Lösung gibt man 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) zu und erhitzt bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln, wiederholt dies, läßt abkühlen, fügt 80 ml Wasser zu, erhitzt bis zur vollständigen Lösung der Salze und überführt vorsichtig, portionsweise unter jedesmaligem Schütteln in einen 500 ml-Meßkolben, der vorher mit 100 ml kochender 25%iger Natronlauge beschickt wurde. Nach sorgfältiger Durchführung der Laugentrennung

läßt man abkühlen, füllt auf, läßt 1—2 Std abstehen, filtriert 250 ml ab, bringt mit Schwefelsäure (1:4) auf p_H 6—8 (Universalindicatorpapier) und füllt erneut auf. Man photometriert in 1 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 933—934 (1960) [Russisch]. Zentrales Forsch.-Inst. f. Schwarzmetallurgie „I. P. Bardin" (UdSSR). S. ECKHARD

Nickelspuren in Reinaluminium sowie Reinindium bestimmen V. M. PEŠKOVA, V. M. BOČKOVA und L. I. LAZAREVA[1] spektralphotometrisch mit *α-Furildioxim*, dessen Komplexverbindungen mit Chloroform extrahiert werden. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 438 nm. Hier absorbiert auch der ebenfalls mit Chloroform extrahierte Kupferkomplex, der sich aber als nicht beständig gegen Ammoniak erwies. — *Ausführung. Nickel in Aluminium.* 1 g Aluminium wird in einer 100 ml-Quarzschale in 10—15 ml portionsweise zugesetzter konzentrierter Salzsäure gelöst, fast zur Trockne eingeengt, mit 30 ml 30%iger Natriumtartratlösung quantitativ in einen Scheidetrichter übergespült, in diesem mit 5 ml 0,1%iger α-Furildioximlösung versetzt und mit 25%iger Natronlauge auf p_H 8,7—9,3 eingestellt. Die sich nach 2—3 min bildende Komplexverbindung wird 2mal mit je 2,5 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit 10 ml Ammoniak (1:40). Danach bringt man die mit Chloroform behandelte Lösung des Nickel-α-Furildioximkomplexes mit Chloroform auf ein Volumen von 5 ml und mißt die Extinktion. Als Vergleichslösung wird eine in gleicher Weise behandelte α-Furildioximlösung in Chloroform verwendet. Alle benutzten Reagentien werden mit der gleichen Methode auf Nickelverunreinigungen geprüft. — *Nickel in Indium.* 1 g Metall wird in 10 ml konz. Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingeengt. Der trockene Rückstand wird mit 20 ml 20%iger Weinsäurelösung in einen Scheidetrichter gebracht, mit 5 ml 0,1%iger α-Furildioximlösung und 10 ml konz. Ammoniak versetzt und mit weiterem Ammoniak auf p_H 8,7—9,3 eingestellt. Die Extraktion und weitere Behandlung erfolgt wie beim Aluminium. Während der Extraktion bildet sich bisweilen ein kleiner Niederschlag, der jedoch die Nickelbestimmung nicht stört. In beiden Metallen werden Nickelspuren bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ % erfaßt. In Aluminium beträgt die Reproduzierbarkeit ±20%, in Indium ±25%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 610—613 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). S. ECKHARD

Zur photometrischen Bestimmung geringer Aluminiumgehalte in Zinn verwenden M. I. ŠVAJGER und E. I. RUDENKO[1] Chromazurol S, welches mit Aluminium bei p_H 5 einen blauviolett gefärbten Komplex bildet, wobei der störende Einfluß von Eisen und Kupfer durch Ascorbinsäure beseitigt werden kann: 1 g Zinn (0,001—0,2 mg Al enthaltend) wird unter Erwärmen in 5—7 ml Königswasser gelöst und vorsichtig eingeengt. Dann versetzt man mit 2—3 ml Salzsäure (D 1,19) und engt wieder fast bis zur Trockne ein. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis keine $SnCl_4$-Nebel mehr auftreten. Der trockene Rückstand wird mit 1—2 ml Schwefelsäure abgeraucht, in 2 ml Salzsäure (1:10) aufgenommen und wieder abgeraucht. Dies wird 2mal wiederholt. Danach wird der trockene Rückstand in 2 ml Salzsäure (1:10) gelöst, mit 0,85 ml 10%iger Natronlauge versetzt und auf 25 ml mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 2,5 ml mit 0,2 ml einer 5%igen Lösung von Ascorbinsäure, 0,3 ml einer 0,3%igen wäßrigen Lösung von Chromazurol S und 7 ml Acetatpuffer (p_H 5,37; 150 ml 0,2 n CH_3COOH + 850 ml 0,2 n CH_3COONa) versetzt. Nach etwa 5 min bestimmt man die Extinktion der violetten Lösung und ermittelt daraus an Hand einer Eichkurve den Gehalt an Aluminium.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 939 (1960) [Russisch]. Metallurgisches Kombinat, Magnitogorsk UdSSR. H. WUNDERLICH

Die polarographische Bestimmung von Blei- und Antimon-Verunreinigungen in Zinn wird nach Angabe von J. KÁDÁR-PAUNCZ[1] ohne vorherige Trennung in folgender Weise ausgeführt: 0,1 g Zinnspäne werden in Gegenwart von 5 ml 10%iger Weinsäurelösung in 5 ml 20%iger Salzsäure unter Zugabe von 0,6 g Kaliumchlorat gelöst. Die Lösung wird verdampft, der Rest mit 4 ml konz. Salzsäure aufgenommen, zweimal mit je 0,5 g Natriumsulfit versetzt und $^1/_2$ Std auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Dann dampft man die Lösung wieder ein, spült mit 20%iger Natronlauge in einen 50 ml-Meßkolben, gibt 5 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung zu und füllt mit der Natronlauge auf. Nach Entlüftung der Lösung mit Stickstoff wird polarographiert. Das Halbstufenpotential von Blei ist −0,85 Volt, das des Antimons −1,37 Volt (gegen eine n-Kalomelelektrode gemessen). Die Auswertung wird zweckmäßig mit der Zugabemethode durchgeführt. Die Meßgenauigkeit beträgt ±5%, die Erfassungsgrenze etwa 0,1%. Die Reduktion ist sorgfältig auszuführen, das Einhalten der Cyanidkonzentration ist wichtig, da sonst die Cyanstufe bei der Bleibestimmung stört. Soll auch Kupfer bestimmt werden, versetzt man einen Teil der Lösung, ohne die Salzsäure zu verdampfen, mit 0,1% Gelatine enthaltender n-Ammoniak-Ammoniumchlorid-Grundlösung und polarographiert.

[1] Magyar. Kémikusok Lapja **15**, 330—331 (1960) [Ungarisch]. Verpflegungs- u. Ernährungswiss. Inst. Budapest. J. PLANK

Blei hohen Reinheitsgrades analysieren A. G. KARABAŠ, L. S. BONDARENKO, G. G. MOROZOVA und Š. I. PEIZULAEV[1] spektrographisch nach vorhergehender 30—100facher Anreicherung der Verunreinigungen durch Abtrennung des Bleis aus salpetersaurer Lösung als Bleisulfat. Das ausgearbeitete Verfahren gestattet die gleichzeitige Bestimmung von 24 Elementen mit einer Nachweisempfindlichkeit von 10^{-4} bis 10^{-6} % gemäß der Zusammenstellung in einer Tabelle im Original, in der auch die Analysenlinien und die Verbesserung des Nachweises gegenüber dem Verfahren ohne Anreicherung angegeben sind. Der relative Fehler der Bestimmung beträgt ±20%. — *Arbeitsweise.* 10 g Blei werden in 45 ml 6 n Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und mit Wasser auf 100 ml gebracht. Man fügt dann zu der auf etwa 80° C erwärmten Lösung 35 ml 3,6 n Schwefelsäure, läßt 3 Std bei Zimmertemperatur stehen, dekantiert vom Bleisulfat und kristallisiert dieses durch Erwärmen mit 40 ml 6 n Salpetersäure im Laufe von 2 Std um. Die zum Waschen verwendete Salpetersäure wird mit der dekantierten Stammlösung vereinigt und in einer gewogenen Quarzschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird 30 min bei 550° C geglüht und gewogen. Daraus errechnet sich der Anreicherungsfaktor. Um auch die nicht angereicherten Verunreinigungen zu erfassen bzw. den Konzentrationsbereich zu erweitern, wird daneben eine Probe ohne Anreicherung untersucht. Dazu wird 1 g Probegut in 20 ml 6 n Salpetersäure gelöst, auf 30 ml verdünnt und mit 6 ml 18 n Schwefelsäure versetzt. Diese Lösung wird mitsamt Fällung zur Trockne eingedampft und bei 550° C geglüht. Schließlich werden noch je ein entsprechender Kontrollversuch mit spektralreinem Bleisulfat durchgeführt. Alle Manipulationen finden in Quarzgefäßen statt, auch Wasser und Säuren sind aus Quarzapparaturen destilliert. Die spektrale Anregung der Konzentrate bzw. des Bleisulfats findet im Gleichstrombogen (13 A) statt. Das Pulver wird in eine Kohlebohrung von 4,5 mm ⌀ und 6 mm Tiefe gebracht (Anode), obere Elektrode ist ein konisch geschliffener Kohlerundstab. Bis zu 100 mg können in die Bohrung gebracht werden, die während einer Belichtungszeit von 2,5 min im Bogen vollständig verdampfen. Als Spektrograph dient der Typ ISP-22 mit einer Spaltbreite von 0,01 mm und einem Zweistufenfilter (6 und 100%) vor dem Spalt. Das spektrographische Vorgehen bietet sonst keine Besonderheiten. Durch Kontroll-

versuche mit radioaktiven Isotopen wurde festgestellt, daß die folgenden, mit dem Bleisulfat nicht isomorphe Sulfate bildenden Elemente unter den beschriebenen Umkristallisationsbedingungen zu 85—100% in der wäßrigen Phase bleiben: Na, Ca, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Mo, Co, Ni, Sb, Zn, Cd, Cu, Fe, Bi, Sn, Ag, In, Te und As. Sr und Ba, deren Sulfate mit $PbSO_4$ isomorph sind, fallen mit dem Rückstand zusammen aus und werden, ebenso wie Au, in der Probe ohne Anreicherung bestimmt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 623—627 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

S. Eckhard

Zur Fluorbestimmung im metallischen Zirkonium eignet sich nach Ju. I. Korovin[1] die Anregung in einer Hohlkathodenanordnung (Heliumatmosphäre). Dabei hat der Verf. ein bisher nicht verzeichnetes Molekülbandensystem des Fluors aufgefunden, ohne allerdings eine Zuweisung zu einer bestimmten Zirkonfluorverbindung treffen zu können. Während unter den gleichen Anregungsbedingungen mit den Atomlinien des Fluors 6856,0 und 7128,0 Å die Nachweisgrenze für Fluor etwa 0,01% beträgt, können mit der Molekülbande 2274,5 Å bei einer Einwaage von 50 mg noch 0,0004% bestimmt werden; bei einer Vergrößerung der Einwaage auf 120 mg kann sogar eine weitere Zehnerpotenz erfaßt werden. Das optimale Konzentrationsintervall ist $3 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$% F. Wegen des Fehlens zuverlässiger Eichproben setzte Verf. Zirkonjodidpulvern, in deren Spektren die Bande 2274 Å fehlte, Kaliumfluorzirkonat bzw. Kaliumfluorid zu. Die metallischen Zirkonproben selbst wurden zu feinem Feilicht verarbeitet, und ebenso wie die synthetischen Eichproben zu Preßlingen unter einem Druck von 15 t/cm² geformt. Die Anregung erfolgte in der Hohlkathodeneinrichtung mit 8 Torr Helium, einem Strom von 1100 mA und einer Belichtungszeit von 60—90 sec. Die Spaltbreite des benutzten Spektrographen ISP-22 betrug 0,033—0,035 mm. Durch gleichzeitige Schwärzungsmessungen der Kaliumresonanzlinien im Roten konnte nachgewiesen werden, daß Fluor in primären Zirkonproben überwiegend in Form von Kaliumfluorzirkonat und Kaliumfluorid auftritt, während in umgeschmolzenen Proben kein Zusammenhang zwischen Kalium- und Fluorschwärzung gefunden und so das Auftreten des Fluors in Form von Zinkonfluorid in Übereinstimmung mit thermodynamischen Überlegungen wahrscheinlich gemacht wurde. Der Analysenfehler bei 3 Parallelaufnahmen betrug ±10% (rel.).

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 618—622 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

S. Eckhard

Eisen, Stahl. *Ein Schnellverfahren zur Siliciumbestimmung in Stahl und Gußeisen* beschreiben J. Kapko und Z. Majsak[1] in Anlehnung an die von F. Kordon[2] sowie I. Sajó[3] vorgeschlagenen Methoden. Das beschriebene Verfahren eignet sich außer für einfache Kohlenstoffstähle auch für legierte Stähle mit Gehalten an Ni, Cr, W und V. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den gewichtsanalytisch ermittelten Si-Werten überein. — *Ausführung. Stahlproben* löst man in 20 ml Salzsäure (D 1,19), gibt 20 ml Säuregemisch [170 ml Phosphorsäure (D 1,68) + 115 ml Salzsäure (D 1,19) + 115 ml Wasser] zu und erwärmt unter zeitweisem Umrühren. Aus legierten Stählen unlöslich abgeschiedene Bestandteile stören die weitere Bestimmung nicht. Nach dem Abkühlen auf etwa 30° C versetzt man vorsichtig mit 10 ml Salpetersäure (D 1,4), erhitzt noch ½ Std, fügt weitere je 10 ml Salpetersäure (1,4) und Salzsäure (1,19) zu, kocht 2 min, verdünnt auf 80 ml und kühlt auf 40° C. *Gußeisenproben* löst man in 10 ml Salzsäure (1,19) unter Erwärmen, gibt dann 10 ml Salpetersäure (1,4) zu, erhitzt 1 Std auf dem Wasserbad, versetzt mit je 10 ml Salpeter- und Salzsäure und verfährt wie oben. Die erhaltene Lösung wird in einem Kunststoffbecher portionenweise mit 1 g fein gepulvertem Natriumfluorid und bis zur

Sättigung mit 12—15 g ebenfalls fein gepulvertem Kaliumchlorid (etwa 2 g KCl-Überschuß im Niederschlag) versetzt, noch 2 min gerührt und dann durch einen Büchner-Trichter gesaugt. Der fast unsichtbare Niederschlag von K_2SiF_4 wird mit 60—100 ml Waschflüssigkeit (siehe unten) in Anteilen von 8—10 ml säurefrei gewaschen. Man bringt den Niederschlag dann in einen Kolben mit 300 ml kochendem Wasser und titriert nach etwa 10 min mit 1/35 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator, bis die Rotfärbung 2 min bestehen bleibt. In Gegenwart der dunklen kolloiden Niederschläge, die sich bei der Auflösung von Wolframstählen bilden, führt man die Titration zur besseren Erkennung des Endpunktes auf einer weißen Platte unter einer Lampe aus. — *Waschflüssigkeit.* Man löst 70 g KCl in 500 ml Wasser, fügt 500 ml Äthanol zu, läßt 1—2 Tage stehen, versetzt dann mit 5 ml 0,1%iger Methylrotlösung und neutralisiert mit verd. Salzsäure oder Natronlauge bis zum Farbumschlag.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 505—508 (1960) [Polnisch]. Phys.-chem.-Lab., Inst. f. Schneidbearbeitung, Krakau (Polen). — [2] Arch. Eisenhüttenw. **18**, 139 (1945); vgl. diese Z. **129**, 443 (1949). — [3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 243 (1955); vgl. diese Z. **152**, 240 (1956). A. Kurtenacker

Zur photometrischen Bestimmung von Titan in Stählen verwenden A. K. Babko und A. I. Volkova[1] die Bildung des Pyridin-(Chinolin-, Pyramidon-)-salicylatkomplexes, $PyH\left[(TiO)\begin{matrix}HOOC\\ \diagdown\\ O\end{matrix}\!\!\diagup\!\!(C_6H_4)_3\right]$, dessen Färbung dem Titangehalt proportional ist und bei Anwendung der beschriebenen Methoden durch Fe, Cr, V, Ni, Cu und andere nicht gestört wird. 0,1—0,2 g des Stahles (≙ 1—0,1 mg Ti) werden wie üblich in Schwefelsäure (1:9) unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Nach Verkochen der Stickoxide läßt man abkühlen und füllt auf 50 oder 100 ml auf. 10 ml der Auffüllung werden in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Ammoniak (1:1) auf p_H 1—2 gebracht und mit 1—2 Tr. einer 1%igen Ammoniumrhodanidlösung versetzt. Dann gibt man bis zum Verschwinden der Rotfärbung tropfenweise 10%ige Natriumthiosulfatlösung (zur Maskierung störender Metalle, z. B. Fe, Cr, V) hinzu und versetzt mit 1—2 ml einer 10%igen Natriumsalicylatlösung sowie 0,1 g Pyridin (bzw. Chinolin) oder 5 ml einer 2%igen Pyramidonlösung. Mit Ammoniak bringt man die Lösung auf p_H 3—3,5 und gibt 10 ml Acetatpuffer (p_H 3,5—3,0) hinzu. Dann extrahiert man 3—4mal mit 4—5 ml Chloroform und füllt die vereinigten Extrakte mit Chloroform auf 25 ml auf. Die Extinktion dieser Lösung wird bei 400—430 nm bestimmt. An Hand einer Eichkurve wird der Gehalt an Titan ermittelt. Die im Bereich von 0,12—2,44% Ti liegenden Analysenwerte weisen maximal einen Fehler von 2,4% (Pyridin) bzw. 3,8% (Pyramidon) auf.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 587—590 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allg. u. anorg. Chemie, Akad. Wiss. UkrSSR, Kiew, UdSSR. H. Wunderlich

Zur spektrographischen Magnesiumbestimmung im Kathodennickel haben W. Bykowski und J. Trawiński[1] das von W. Nielsch[2] beschriebene Verfahren eingehend überprüft. Sie empfehlen etwas abgeänderte Arbeitsbedingungen, die 0,025—0,20% Mg auf ±5% genau zu erfassen gestatten. Von Fremdelementen stören Cu, Fe, Mn, Si in Konzentrationen von höchstens 0,2% die Mg-Bestimmung nicht. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve löst man je 1 g Nickel (99,95% Ni) in 10 ml-Meßkolben in je 5 ml konz. Salpetersäure, fügt Magnesiumlösung bis zu den Gehalten von 0,025, 0,05, 0,10, 0,20% Mg zu und ergänzt mit konz. Salpetersäure bis zur Marke. Von der zu untersuchenden Probe mit unbekanntem Mg-

Gehalt wird die Einwaage von 1,0 g in gleicher Art behandelt. Die weiteren Arbeitsbedingungen sind: Analysenlinien Mg 2802,7/Ni 3037,9 Å, Spektrograph mittlerer Dispersion (ISP-22), Spaltbreite 0,025 mm, Spaltlänge 1 mm, Feussner-Funkengenerator, Stromstärke 2,5 A, Kohleelektroden 4,5 mm ⌀, untere Elektrode mit 3%iger Lösung von Polystyrol in Benzol imprägniert, die 0,025 ml der zu untersuchenden Probelösung enthält, Entfernung der Elektroden 2 mm, Expositionsdauer 3 min.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 361—367 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rosa Luxemburg-Werk f. elektr. Lampen, Warschau (Polen). — [2] Z. Metallkunde **43**, 370 (1952); vgl. diese Z. **142**, 210 (1954). A. KURTENACKER

Zur gravimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Beryllium in Erzen und Verarbeitungsprodukten empfehlen L. M. MOISEEVA, N. M. KUZNECOVA und I. I. PALŠINA[1] das Fällungsverfahren mit *2,2-Dimethylhexandion-3,5*, das sich bereits bei der Untersuchung reiner Salzlösungen bewährt hat[2]. Kationen wie Fe^{3+}, Al^{3+}, UO_2^{2+}, Ti^{4+}, Nd^{3+}, Ca^{2+}, Ce^{3+} können mit ÄDTA gebunden werden und stören selbst in großer Konzentration ebensowenig wie PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, CH_3COO^-. Zinn muß dagegen vorher mit H_2S ausgefällt werden. F darf in bis zu 20fachem, CO_3^- in bis zu 30fachem molarem Überschuß vorliegen. — *Ausführung.* Man mischt 0,25 bis 1 g des zu untersuchenden Erzes mit der 5fachen Menge Kaliumhydrogenfluorid und schließt bei 800—900° C im Muffelofen auf. Die Schmelze wird mit 15 ml Schwefelsäure (1:1) abgeraucht. Nach Zugabe von 10 ml halbverdünnter Salzsäure verdünnt man mit Wasser auf ~100 ml, löst die Salze durch Aufkochen und filtriert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur und Zugabe von 35—40 ml 5%iger ÄDTA-Lösung wird mit Ammoniak auf p_H 7—8 neutralisiert. Mit einer gesättigten und zur Einstellung des Keto-Gleichgewichts 2 Tage lang abgestandenen Lösung von 2,2-Dimethylhexandion-3,5 (20—30 ml je mg Be) wird gefällt. Nach 2—3 Std hat sich ein kristalliner Niederschlag gebildet, der in einem Filtertiegel abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 45—55° C getrocknet wird (bei Temperaturen über 70—75° C treten Substanzverluste ein). Der Umrechnungsfaktor auf Be ist 0,03096 (Zusammensetzung des Niederschlags $Be[CH_3 \cdot CO \cdot CH = CO \cdot C(CH_3)_3]_2$).

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 561—563 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] PRŽEVALSKY, E. S., u. L. M. MOISEEVA: Ž. anal. Chim. **15**, 117 (1960) [Russisch]; vgl. diese Z. **178**, 203 (1960/61). H.-J. DREWITZ

Zur Bestimmung geringer Thoriumgehalte mit Arsenazo(III)[1] in Gesteinen empfehlen S. B. SAVVIN, M. P. VOLYNEC, JU. A. BALAŠOV und V. V. BAGREEV[2] zwei Verfahren. 1. Die Probe wird mit Flußsäure behandelt und der unlösliche Rückstand in Salzsäure gelöst. Dann werden durch Ammoniak die Metallhydroxide ausgefällt, wobei Calcium oder Seltene Erden als Spurenfänger dienen. Der Hydroxidniederschlag wird mit Flußsäure behandelt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Salzsäure abgeraucht und in Salzsäure (1:10) gelöst. Die Bestimmung des Thoriumgehaltes erfolgt photometrisch nach Reaktion mit Arsenazo-III. 2. Die Probe wird mit Flußsäure behandelt und der unlösliche Rückstand mit Salzsäure-Perchlorsäure abgeraucht. Thorium und die Seltenen Erden werden durch Oxalatfällung abgetrennt und zu ihren Oxiden verglüht. Nach Lösen in Salzsäure kann Thorium wie unter 1. beschrieben bestimmt werden. Die Gesamtverluste an Thorium betragen bei Gehalten von 10^{-2} bis 10^{-4} % Th weniger als 14%. Die Originalarbeit enthält sehr ausführliche Arbeitsvorschriften.

[1] KUZNECOV, V. I.: Ž. anal. Chim. **14**, 7 (1959); vgl. diese Z. **172**, 128 (1960). — [2] Ž. anal. Chim. **15**, 446—451 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Geochemie und anal. Chemie, Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). H. WUNDERLICH

Zur raschen spektrographischen Bestimmung von Uran in Erzen hat B. Strzyżewska[1] die von V. V. Nedler[2] sowie A. K. Rusanov und T. I. Tarasova[3] angegebene Technik des Einschüttens vereinfacht. Von den beiden Kupferelektroden besitzt die obere die Form einer kurzen Röhre (Länge 50 mm, ⌀ innen 4 mm, außen 6 mm), die untere ist ein flachgeschnittener Stab. Auf die obere Elektrode wird ein Kupfertrichter aufgesetzt, durch den die zu untersuchende pulverförmige Probe in den elektrischen Bogen geleitet wird. Die portionenweise (nicht kontinuierliche) Zuführung der Probe von der Dosiereinrichtung in den Trichter besorgt ein kurzer Transporteur; die einmal eingestellte Einführungsgeschwindigkeit ändert sich nicht mehr mit der Zeit und hängt auch nicht vom spezifischen Gewicht des zu analysierenden Materials ab. Die zu untersuchende Uranerzprobe wird zu der Korngröße von 0,06 mm zerrieben; 80 mg dieses Materials werden mit 60 mg Graphitpulver und 40 mg pulverisiertem $K_2S_2O_8$ gut vermischt. Das Gemisch wird mit Hilfe der angegebenen Anordnung in den Wechselstrombogen (220 V, 6 Amp.) zwischen die beiden Elektroden eingeführt. Das entstandene Spektrum wird durch den 20 μ-Spalt des Spektrographen bei 2 min Expositionszeit aufgenommen. Als analytische Linie dient die U-Linie 4090,14 Å; Vergleichslinie ist entweder die Mo-Linie 4086,025 Å (Mo wird in 0,3%iger Menge zur ursprünglichen Uranerzprobe zugefügt und zusammen mit dem Erz auf die angeführte Art weiter verarbeitet) oder die V-Linie 4090,6 Å (aus dem Spektrum des Erzes). Die Eichkurve (Gerade) wird auf die gleiche Art mit Erzproben von bekanntem U-Gehalt und von annähernd gleicher Zusammensetzung gewonnen. Im Konzentrationsbereich von 0,01—0,2% U beträgt der Analysenfehler etwa ±6% relativ.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 277—281 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Nedler, V. V.: Zavodskaja Laborat. **21**, 1056 (1955). — [3] Rusanov, A. K., u. T. I. Tarasova: Ž. anal. Chim. **10**, 267 (1955); vgl. diese Z. **151**, 195 (1956). M. Hřivnáč

Für die Bestimmung von Molybdän- und Wolframspuren in vulkanischen Gesteinen beschreibt L. I. Pavlenko[1] ein spektralanalytisches Verfahren, das für die kleinsten Gehalte mit einer vorhergehenden chemischen Anreicherung dieser beiden Elemente vermittels Methylviolett und Tannin arbeitet. Die Vollständigkeit des Anreicherungsverfahrens wurde mit den radioaktiven Isotopen ^{99}Mo und ^{185}W überprüft und für gut befunden. — *Arbeitsweise.* 1 g gut zerriebenes Gestein wird mit 8 g zur Entfernung jeglicher Mo-Spuren umkristallisierter Soda vermischt und im Platintiegel aufgeschlossen. Die Schmelze bleibt im Becherglas mit 150 ml Wasser über Nacht stehen, dann filtriert man vom Ungelösten ab und wäscht sorgfältig mit insgesamt etwa 150 ml 1%iger Sodalösung. Das Filtrat wird mit 2 n Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert und mit 6 n Salzsäure auf p_H 0,18—0,2 gebracht. Man gibt 2%ige Lösungen von Methylviolett und Tannin zu, bis in je 100 ml Lösung 50 mg Tannin und 100 mg Methylviolett enthalten sind, und läßt 20—30 min bis zum vollständigen Absitzen der Fällung stehen. Diese wird abfiltriert, getrocknet, bei 600° C verascht, gewogen und mit der 9fachen Menge Mo- und W-freiem Silicat verdünnt. Für die Spektralanalyse wird die Probe vollständig aus der Kohleelektrode (Durchmesser der Bohrung 3,5 mm, Tiefe 2,5 mm) verdampft. Die Molybdänbestimmung erfolgte mit dem Q 24 (0,02 mm Eintrittsspaltbreite) und der Analysenlinie Mo I 3170,35 Å. Für die Wolframbestimmung wurden ein Spektrograph des Typs I S P-51 A (wahrscheinlich ein Glasspektrograph) und die Linie 4294,6 Å benutzt. Die Anregung geschah in beiden Fällen in einem Gleichstrombogen von 10 A. Die erreichte Empfindlichkeit lag bei $2 \cdot 10^{-6}$% Mo bzw. $3 \cdot 10^{-5}$% W, die Reproduzierbarkeit (15 Aufnahmen ein und derselben Probe) bei ±10% bzw. ±8%. Bei Mo- und W-Gehalten über 10^{-4}% wird auf die chemische Vorbereitung

verzichtet und direkt angeregt. Dazu wird das Gestein im Verhältnis 1:1 mit Silberchlorid vermischt und das Gemisch in eine anodisch geschaltete Kohleelektrode mit 4 mm tiefer Bohrung gebracht. Sie verbrennt im Gleichstrombogen (10 A) innerhalb 60 sec vollständig.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 463—466 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

S. Eckhard

Für Serienbestimmungen von Eisen und Mangan in Mineralien empfehlen M. Ionescu und D. Dumitrescu[1] das rasch ausführbare *polarographische Verfahren.* — *Arbeitsvorschrift.* Von säurezersetzlichen Mineralien versetzt man 0,2 g Einwaage mit 5 ml Salzsäure (1:1), verdampft zur Trockne, fügt 5 ml eines Gemisches von 3 Vol Salpetersäure und 1 Vol Salzsäure zu, verdampft wieder zur Trockne und nimmt mit 6 ml konz. Salzsäure auf. Unlösliche Mineralien unterwirft man einem alkalischen Schmelzaufschluß und oxydiert dann das Eisen mit Perhydrol, dessen Überschuß verkocht wird. Zur Polarographie verwendet man 5 ml der auf die eine oder andere Art erhaltenen, angesäuerten und auf ein definiertes Volumen gebrachten Lösung, versetzt mit 5 ml 0,5 m Triäthanolaminlösung (7,5 g TÄA in 100 ml Wasser) und 5 ml 5 m Natronlauge und rührt 15 sec lang stark. Dann fügt man 3 Tr. gesätt. Natriumsulfitlösung und 4 Tr. 0,5%ige Gelatinelösung zu, läßt $^1/_2$—1 Std stehen und polarographiert zunächst von 0—0,6 V (die Manganstufe erscheint bei —0,49V), anschließend mit verminderter Galvanometerempfindlichkeit von 0,4—1,2 V (die Fe-Stufe liegt bei —1,08 V). Ausgewertet wird an Hand von unter gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurven. — Wenn die Probe einen Überschuß an Mangan gegenüber Eisen enthält, beeinträchtigt das die Manganbestimmung nicht, vor der Eisenbestimmung muß aber das Mangan reduziert werden. Dazu versetzt man 5 ml der sauren Lösung der Probe mit 5 ml einer hydrazinhaltigen Triäthanolaminlösung (7,5 TÄA + 3,6 g Hydrazinsulfat in 100 ml Wasser) und 5 ml 5 m Natronlauge und polarographiert nach 2stündigem Stehen. — Anwesendes Kupfer oder Blei muß vor der Polarographie entfernt werden. Das geschieht durch Reduktion in saurer Lösung mit 100 mg Zinkstaub und Filtrieren. — Die polarographisch erhaltenen Eisen- und Manganwerte stimmen mit den durch die übliche Tratition mit Permanganat gefundenen Zahlen gut überein.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 483—485 (1960) [Rumänisch). A. Kurtenacker

Zur Bestimmung der verschiedenen Aluminiummineralien in Bauxit eignen sich nach Mitteilungen von G. G. Mathad und V. A. Altekar[1] die von I. N. Masletinskij[2] und I. V. Šmanenkov[3] angegebenen Methoden. An dem Aufbau der Bauxite sind im Allgemeinen folgende Aluminiummineralien in verschiedenen Mengenverhältnissen beteiligt: Gibbsit, α-$Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ (es ist der für die Aluminiumgewinnung nach dem Bayer-Prozeß wichtigste Bestandteil), Böhmit, α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$, Diaspor, β-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ und Kaolinit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2\,H_2O$. Nach Masletinskij wird Gibbsit aus dem Bauxit selektiv gelöst mit Salzsäure (D 1,19), 70%iger Schwefelsäure oder 1 n Alkalilauge. Die Verff. behandeln die Bauxitprobe auf dem Wasserbad $^1/_2$ Std oder länger mit dem 5fachen Überschuß an KOH (berechnet auf den Gesamtaluminiumgehalt) in Form der 1 n Lösung. Bei der folgenden Behandlung mit Schwefelsäure gehen Böhmit und Fe_2O_3 in Lösung. Nach Abzug des Gesamt-Fe_2O_3-Gehaltes (der gesondert bestimmt wird) ergibt sich der Gehalt an Böhmit. Der Rückstand wird zur Dehydratisierung auf 500° C erhitzt und dann mit 70%iger Schwefelsäure extrahiert. Der Al_2O_3-Gehalt im Extrakt entspricht dem Kaolinit. Der schließlich verbleibende Rückstand besteht aus Diaspor, Siliciumdioxid und Titandioxid. Man führt auf übliche Art einen Schmelzaufschluß durch und berechnet das gefundene Aluminium auf Diaspor. — Bei dem Verfahren von Šmanenkov wird nur der Gehalt an Gibbsit ermittelt. Man kocht dazu 3 g Probe

etwa $^1/_2$ Std mit 50%iger Natronlauge am Rückflußkühler, füllt nach dem Abkühlen in einem Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und entnimmt der Lösung einen aliquoten Teil. Er wird mit Salzsäure angesäuert und der Säureüberschuß durch Titration mit Natronlauge gegen Dinitrophenol als Indicator (bis zur hellgelben Färbung) beseitigt. Dann gibt man 2 Tr. Phenolphthaleinindicator zu, titriert mit der Natronlauge weiter bis zur bleibenden Rotfärbung und berechnet aus diesem Laugeverbrauch den Gibbsitgehalt . Die beiden Methoden geben übereinstimmende Resultate.

[1] Sci. and Culture **25**, 695—697 (1960). Dept. Chem. Technol., Univ. of Bombay, Matunga, Bombay-19 (Indien). — [2] Zavodskaja Laborat. 8, 933 (1939). — [3] Zavodskaja Laborat. **11**, 459 (1945). H. KURTENACKER

Ein halbquantitatives Verfahren zur spektrographischen Bestimmung von Berylliumspuren in Uranerzen wird von J. CZAKOW und Z. WALEWSKA[1] beschrieben. Die unbekannte Berylliumkonzentration x wird nach der Formel $x = z/I - 1$ berechnet, in der z die bekannte zugesetzte Berylliummenge bedeutet. I ist durch die Beziehung $I = I_z/I_0$ gegeben, in der $I_z = I_{Be_z}/I_{V_z}$ (mit Zugabe von Beryllium) und $I_0 = I_V/I_{Be}$ (ohne Zugabe) bedeuten. Die Arbeitsbedingungen sind: Analysenlinien Be II 3130,4/V II 3110,7 Å, Spektrograph Zeiss Q 24, Spaltbreite 0,01 mm, Feussner-Generator HFO-1, L = 0,02 mH, C = 1,5 mμF, Elektroden aus Elektrolytkupfer, obere Elektrode Siebelektrode[2], 3teilig mit 5 Öffnungen zu 0,8 mm ⌀, untere Elektrode Blech 5×70 mm, Elektrodenabstand 3 mm, Expositionsdauer 75 sec.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 369—375 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. f. anal. Chem., Inst. f. Kernforsch. Akad. Wiss. Warschau (Polen). — [2] FELDMAN, C., u. J. Y. ELLENBURG: Analyt. Chemistry **27**, 1714 (1955); vgl. diese Z. **154**, 206 (1957). A. KURTENACKER

Bei der spektralanalytischen Bestimmung der Hauptbestandteile in silicatischen Gesteinen liefern *Impulsentladungen* eine größere Analysengenauigkeit als die üblichen Bogenanregungen. Die Ursachen für diese Beobachtung untersuchen V. V. KOROLEV und E. E. VAINSTEIN[1]. Temperaturmessungen im Plasma ergaben für die Impulsentladung eine Temperatur von 8700° K, für den Gleichstrombogen nur 6200° K. Die höhere Temperatur ist mit einer höheren Stromdichte verbunden; bei einer Impulslänge von $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ sec betrug die Spitzenstromstärke 540 A. Die räumliche Verteilung der angeregten Atome und Ionen im gesamten Plasma bei der Impulsanregung zeichnet sich durch eine hohe Gleichmäßigkeit aus, und zwar ziemlich unabhängig von der Natur der betrachteten Elemente. Für die leicht ionisierbaren Elemente kann allerdings diese Gleichmäßigkeit nur bei Verwendung von Wechselstromimpulsen erreicht werden. Der Mechanismus des Substanzeintritts in das Plasma ist beim Impulsbogen — abgesehen von der fraktionierten Verdampfung im Elektrodenraum — durch eine periodische „Injektion" des aufgeschmolzenen Probegutes gekennzeichnet, die praktisch weder von der Flüchtigkeit des zu untersuchenden Elements noch von einer Veränderung der Zusammensetzung der Matrix abhängig ist. Diese von den Verff. bereits früher ausgesprochene Vermutung wird durch die jetzt mitgeteilten Meßergebnisse und Versuche weiter untermauert.

[1] Ž anal. Chim. **15**, 413—418 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). S. ECKHARD

Zur flammenphotometrischen Bestimmung kleiner Rubidiummengen in Silicaten untersucht E. A. FABRIKOVA[1] den Einfluß der übrigen Alkalien und einiger anderer Elemente auf die Linienintensität von Rb 794,4 nm in einer Acetylen-

Luftflamme. Die Untersuchungen bestätigen im wesentlichen die Auffassungen von PUNGOR u. Mitarb.[2], daß eine Zunahme der Strahlungsintensität durch die Unterdrückung der Ionisierung eines Alkalielements durch ein anderes hervorgerufen wird. Bei gleicher Ionenkonzentration der Zusätze ist der Einfluß um so größer, je höher der Ionisationsgrad des Zusatzelementes ist. Die Intensitätszunahme strebt mit steigenden Zusätzen einer Grenze zu. Bei Zugabe von mehr als 6 mg Cs/ml stören beliebige Zusätze von K, Na und Li die Rubidiumemission nicht mehr; bei Vorhandensein von 3 mg K/ml wird sie von beliebigen Mengen Na und Li nicht mehr beeinflußt, ebenso wenig von bis zu 1 mg Cs/ml. Mit Rücksicht auf den Preis des Caesium wird Kalium als Puffersubstanz vorgezogen; Empfindlichkeit und Genauigkeit eines Verfahrens leiden durch die Zusätze nicht. Durch die Anwesenheit von Kalium werden auch die Störeinflüsse der Elemente Ca, Mg, Sr, P und Fe eliminiert. Verf. schlägt nunmehr folgende *Arbeitsweise* vor: 0,5—1 g Probegut (silicatisches Gestein) wird in üblicher Weise mit einem Schwefel-Flußsäuregemisch unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure aufgeschlossen, 3mal zur sicheren Fluorvertreibung abgeraucht und auf 50 ml aufgefüllt. Man filtriert durch ein trockenes Filter, versetzt 20 ml des Filtrats mit 2,5 ml K_2SO_4-Lösung (25 mg/ml) und füllt auf 25 ml auf. Diese Lösung wird zusammen mit einer Rb_2SO_4/K_2SO_4-Standardlösung photometriert. Das Verfahren gestattet die Erfassung einiger tausendstel Prozente Rubidium mit einem Fehler von 10—15%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 427—430 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Mineralogie, Geochem. u. Kristallchem. seltener Elemente Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). — [2] PUNGOR, E., A. J. HEGEDÜS, I. KONKOLY THEGE u. E. É. ZAPP: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1247; vgl. diese Z. **154**, 434 (1957). S. ECKHARD

Zur Molybdänbestimmung in Molybdäniten und Molybdänitkonzentraten eignet sich nach C. GHEORGHIU und E. RĂDULESCU-GRIGORE[1] das auf der Fällung und Wägung als $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$ beruhende Verfahren von P. SPACU und C. GHEORGHIU[2]. Die in den Molybdäniten vorhandenen Fremdelemente, wie Fe, Al, Zn, Cu, V, W, stören nicht. — *Ausführung.* Man mischt 1 g Probe im Eisentiegel mit einem Gemisch von 5 g Kaliumnatriumcarbonat und 2 g Natriumnitrat, bedeckt mit 5 g Natriumhydroxidplätzchen, erhitzt den bedeckten Tiegel allmählich und hält 45 min auf einer Maximaltemperatur von 500° C. Nach dem Abkühlen filtriert man die 70—80° C warme Lösung durch ein Blaubandfilter in einen Meßkolben und wäscht mit 1%iger Natriumcarbonatlösung. Man neutralisiert dann im Kolben mit Salzsäure, fügt Ammoniumtartrat oder ÄDTA zu, um die vorhandenen Elemente zu maskieren, macht schwach ammoniakalisch und leitet Schwefelwasserstoff zur Bildung von $[MoS_4]^{2-}$ ein. Ein aliquoter Teil des Filtrates (20—80 ml, je nach Mo-Gehalt) wird unter Rühren mit einem kleinen Überschuß einer 0,3%igen Chrom(III)-pentamminchloridlösung (Herstellungsvorschrift im Original) versetzt. Nach mehreren Minuten fortgesetztem Rühren filtriert man den kristallinen Niederschlag in einen Filtertiegel, wäscht zuerst mit einer Lösung von 0,8 g Reagens und 0,5 ml Ammoniak im Liter, dann mit 95%igem Äthanol, mit Äthanol-Äthergemisch, schließlich mit absol. Äther, trocknet 5—10 min im Vakuum und wägt. Die Bestimmung kann bei Anwendung kleinerer Flüssigkeitsvolumina auch mikroanalytisch ausgeführt werden[2].

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 415—416 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) Fakult. f. Chem., Univ. Bukarest (Rumänien). — [2] Diese Z. **159**, 209 (1958). A. KURTENACKER

Eine Apparatur („Plasmatron") zur Erzeugung eines Plasmas hoher Temperatur (10000—11000° K) und deren Verwendung zur spektralanalytischen Untersuchung von Schlacken beschreibt JU. K. KVARADCHELI[1] (Abb. 1). Die Schlacke

wird fein gemahlen und gesiebt (≈ 0,1 mm) und mit der gleichen Menge Kobaltoxid (als innerer Standard) und der doppelten Menge Graphit gemischt und mit Wasser zu einer Paste angeteigt, welche in die Bohrung der Anode (Abb. 2) eingefüllt wird. Die gefüllte Elektrode wird 1—2 sec im Ofen getrocknet und dann

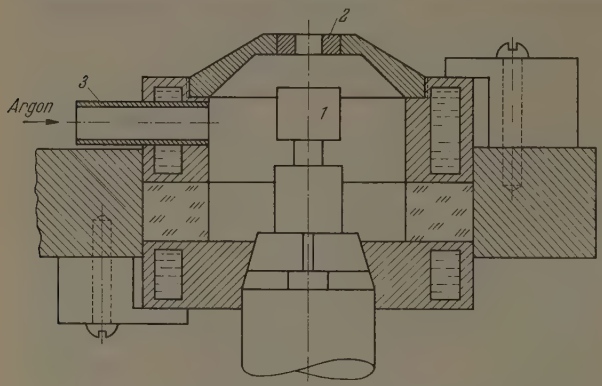


Abb. 1

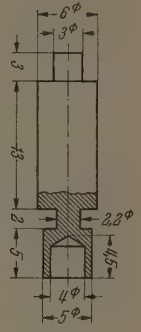


Abb. 2

Abb. 1. „Plasmatron". *1* Anode (s. Abb. 2); *2* ringförmige Kathode; *3* Gaseintritt
Abb. 2. Form und Abmessungen der Anode (Maße in mm)

in das „Plasmatron" eingesetzt. Die Arbeitsbedingungen sind: 20—22 A, Argongas von 0,4—0,5 at, Elektrodenabstand 3 mm, ⌀ der Kathodenbohrung: 1,6 mm. Unter diesen Bedingungen wird eine Temperatur von 10000° K erreicht und die Probe in 50 sec vollständig verbrannt. Als Bezugslinie dient Co I 3044,01 Å mit einem Anregungspotential von 4,07 eV. Als Analysenlinie können Linien verwendet werden, deren Anregungspotential um 10—12 eV von dem der Bezugslinie abweicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 557—559 (1960) [Russisch]. Zentr.-Forsch.-Inst. f. Technologie u. Maschinenbau (UdSSR). H. Wunderlich

Für die spektrographische Phosphorbestimmung in Berylliumoxid vermischen I. A. Berezin und K. V. Aleksandrovič[1] das Probegut mit Kohlepulver im Verhältnis 3:1, tragen es vermittels einer alkoholischen Kollodiumlösung auf Graphitzylinder (40 mm ⌀, 80 mm lang) auf und lassen es bei 100—150° C etwa 15—20 min eintrocknen. Diese Graphitzylinder dienen als untere Elektrode eines Wechselstromabreißbogens (14 A, Brenndauer 0,5 sec, Brennzeit/Pause-Verhältnis 1:1, Belichtungszeit 3 min); sie wird während der Aufnahme mit 1 U/min gedreht (entsprechend 0,2 cm/sec Bewegung der Oberfläche) und 0,5 cm/min vorgeschoben. Als obere Elektrode dient ein Kohlestab von 6 mm ⌀, der Elektrodenabstand beträgt 2 mm. Als innerer Standard wird allen Proben und Vergleichsproben 3% Bi_2O_3 zugesetzt. Als Analysenlinienpaar dient P I 2136,2 Å und Bi I 2133,6 Å. Die Photoplatten wurden mit Natriumsalicylat sensibilisiert. Die Empfindlichkeit des Verfahrens betrug 0,001% P, während bei einfacher Einfüllung des Probeguts in Kohleelektroden nur 0,03% zu erfassen waren. Im Konzentrationsbereich von 0,005—0,1% P betrug die Reproduzierbarkeit ± 5—6%, darunter sank sie auf ± 10—15%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 509—510 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
S. Eckhard

Zur spektrographischen Bestimmung von Cadmium im Uranoxid verwendet L. Pszonicki[1] das bereits früher[2] beschriebene Verfahren der fraktionierten Destillation unter Zugabe eines Carriers (AgCl). Das Verfahren wird so weit verbessert, daß noch 0,01 μg/g Cadmium nachgewiesen und 0,05 μg/g quantitativ bestimmt werden können. Der optimale AgCl-Zusatz zur Probe beträgt 0,5%, d. h. bei diesem Zusatz erreicht die gemessene Linie Cd 2288,0 ihre größte Schwärzungsintensität. Bei der Temperatur 2050° C destilliert das Cadmium innerhalb 60 sec quantitativ aus der Probe, die Destillationsgeschwindigkeit ist in Gegenwart von AgCl bedeutend größer als in dessen Abwesenheit. Die Cadmiumbestimmung wird durch Arsen gestört, dessen Linie As 2288,1 mit der Linie Cd 2288,0 koinzidiert. Man prüft auf Arsen mit der Linie As 2349,8. Wenn sie sichtbar ist, verflüchtigt man Arsen mit Bromwasserstoffsäure als $AsBr_3$ bei 250° C. Die Analysenfehler der Cd-Bestimmung betragen $\pm 10\%$. — Zur Untersuchung wird die Uranprobe, wie bereits früher beschrieben[2], vorbereitet, nur mischt man nicht mit 4%, sondern mit 0,5% AgCl. Der Destillationsapparat ist ebenfalls bereits beschrieben worden[3]. Die Vorerhitzungsdauer bei 2000° C beträgt 60 sec, die Destillationsdauer bei 2000° C ebenfalls 60 sec. Angeregt wird im Gleichstrombogen von 10 A. Die Eichkurve (Schwärzungsintensität der Linie Cd 2288,0 in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration) ist im Konzentrationsbereich 0,05—5 μg Cd/g eine Gerade.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 261—268 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. f. anal. Chem., Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss. Warschau (Polen). — [2] Czakow, J., L. Pszonicki u. Z. Walewska: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 753 (1958); vgl. diese Z. **172**, 393 (1960). — [3] Pszonicki, L.: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 139 (1960); vgl. diese Z. **180**, 290 (1961). A. Kurtenacker

Den Gehalt an Titanoxychlorid (I) in Titantetrachlorid (II) bestimmen T. A. Zavarickaja und D. I. Cechovolskaja[1] infrarotspektroskopisch. Zur Auswertung dienen die Banden bei 821 cm^{-1} (< 0,01 % I, Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-5}$ % I) und 1356 cm^{-1} (bis zu 2% I, Empfindlichkeit $6 \cdot 10^{-4}$ % I). Die Bande bei 1184 cm^{-1} ist zur quantitativen Auswertung nicht geeignet, da an der Flanke eine Bande von II liegt. Für Gehalte bis zu 0,5% I ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt, für höhere Gehalte, die einer übersättigten Lösung von I in II entsprechen, treten Abweichungen auf, die zu einer gekrümmten Eichkurve im Bereich von 0,5—2,0% II führen.

[1] Ž. prikl. Chim. **33**, 2139—2140 (1960) [Russisch]. Allunionsinstitut f. Aluminium und Magnesium (UdSSR). H. Wunderlich

Für die photometrische Phosphatbestimmung in Superphosphat als Molybdatovanadatophosphatkomplex gibt A. Popescu[1] folgende Arbeitsvorschriften: *Lösliche Phosphorsäure.* Man schüttelt 10 g Probe mit 400 ml Wasser 30 min lang, füllt mit Wasser auf 500 ml auf, entnimmt 10 ml und füllt auf 100 ml auf. 5 ml dieser Lösung versetzt man im 100 ml-Meßkolben mit 20 ml Salpetersäure (1:2), 15 ml 0,25%iger Ammoniumvanadatlösung (2,5 g Ammoniumvanadat + 20 ml konz. Salpetersäure im Liter) und 15 ml 5%iger wäßriger Ammoniummolybdatlösung, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt nach 60 min im Bereich von 350—450 nm gegen eine Superphosphat-Vergleichslösung. — *Gesamtphosphorsäure.* Man befeuchtet 5 g Probe mit Wasser, fügt 50 ml konz. Schwefelsäure und 20 ml konz. Salpetersäure zu, erhitzt auf einer Asbestplatte bis zum Entweichen von weißen Nebeln, verdünnt im 500 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke, filtriert und behandelt das Filtrat weiter wie oben.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 416—417 (1960) [Rumänisch]. A. Kurtenacker

Die Rheniumbestimmung in Molybdänverbindungen haben B. S. Cyvina und N. K. Davidovič[1] überarbeitet. Durch Zusatz von Bariumchlorid zum Filtrat nach der Abtrennung des Calciummolybdats mit einem Überschuß an Calciumoxid kann eine noch vollständigere Entfernung des Molybdäns und etwaigen Wolframs zusammen mit dem Bariumsulfat erreicht werden. Man erreicht so weiter eine Abtrennung des Rheniums von Cd, Bi, Sb, Hg, Se, Te und As, die die Rheniumbestimmung nach dem Thioharnstoffverfahren stören. Im übrigen erlaubt die vorgeschlagene Vorbereitung die Molybdänbestimmung sowohl nach dem Rhodanid- als auch nach dem Thioharnstoffverfahren. — Für *Gehalte von 0,001—0,1% Re* wird das von den Verff. abgeänderte *Thioharnstoffverfahren* empfohlen. Das Probegut (bei $< 0{,}005\%$ Re 3 g, bis $0{,}05\%$ Re 2 g, darüber 1 g) wird mit 3—4 g CaO 2 Std in der Muffel bei 650—700° C aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird mit 150 ml heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung wird auf 100 ml unter Kochen eingeengt. Man filtriert vom Rückstand (Absaugen), wäscht mit heißem Wasser, setzt dem Filtrat 5 ml 10%ige Bariumchloridlösung zu und engt auf 80 ml, bei Re-Gehalten unter $0{,}01\%$ auf 35—40 ml, ein. Von der Fällung filtriert man durch ein dichtes Filter in einen 50 ml-Meßkolben ab, wäscht mit heißem Wasser und füllt auf (Punkt 1). 10 ml dieser Lösung werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 5 ml Salzsäure (D 1,19), 2,5 ml 10%iger Thioharnstofflösung und 1 ml 20%iger Zinn(II)-chloridlösung versetzt und aufgefüllt. Nach 30 min erfolgt die Extinktionsmessung mit einem violetten Filter. Für Re-Gehalte zwischen 5 und 50 µg werden 5 cm-Küvetten, bis 200 µg 2 cm-Küvetten benutzt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung, die alle Reagentien außer Rhenium enthält. — *Rhodanidverfahren (für Gehalte von 0,0001—0,001% Re).* 2 g Probegut werden bis Punkt 1 wie oben behandelt. Dann nimmt man 25 ml ab, engt auf 7—8 ml ein, überführt in einen 25 ml-Meßkolben, setzt 10 ml Salzsäure (D 1,19) zu, verdünnt mit Wasser auf 20 ml, gibt nach Abkühlung 1 ml Eisenchloridlösung (10 mg Fe), 2 ml 20%ige Ammoniumthiocyanatlösung und 1 ml 35%ige Zinn(II)-chloridlösung unter jeweiligem Vermischen zu und füllt auf. Nach 30 min mißt man die Extinktion in 5 cm-Küvetten mit violettem Lichtfilter gegen eine Vergleichslösung. Die Rheniumbestimmung nach beiden Verfahren ist noch möglich, wenn bis zu 50 µg Mo nicht abgeschieden wurden. Beim Rhodanidverfahren stören bereits 2 µg W (zu hohe Werte); beim Thioharnstoffverfahren stören dagegen selbst 100 µg W nicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 930—932 (1960) [Russisch]. Forsch.- u. Projekt.-Inst. d. Industrie d. Seltenen Metalle (UdSSR). S. Eckhard

Palladium in Produkten der Nickelgewinnung bestimmen S. E. Kreimer, L. P. Butylkin und A. V. Stogova[1] mit Hilfe einer Austauschreaktion, in deren Verlauf der Palladium-dimethylglyoximkomplex mit Diantipyrinylmethan (I) und Kaliumjodid zu dem Komplex $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2 \cdot H_2[PdJ_4]$ umgesetzt wird. 0,5 g der Probe *(0,01—0,05% Pd, ≤ 45% Ni, ≤ 20% Cu, ≤ 5% Fe)* werden in 30 ml Königswasser gelöst, bis zur Trockne eingeengt, zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und bis zu feuchtem Rückstand eingeengt. Dieser wird in Wasser gelöst (ein etwa verbleibender Rückstand wird durch eine Kaliumpyrosulfatschmelze in Lösung gebracht) und auf etwa 100 ml eingeengt. Man überführt die Lösung in einen 250 ml-Schütteltrichter, versetzt mit 3 ml konz. Salzsäure und 10 ml einer 10%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Äthanol und schüttelt einmal mit 10 ml und einmal mit 5 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden 2—3mal mit 25 ml 0,2 n Salzsäure gewaschen und mit 10 ml einer 40%igen Kaliumjodidlösung sowie 20 ml einer 2%igen Lösung von I in 0,5 n Salzsäure geschüttelt. Die Chloroformphase wird abgetrennt und die wäßrige Lösung zweimal mit 2 ml Chloroform

nachextrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und auf 25 ml mit Chloroform aufgefüllt. Der Gehalt der roten Lösung an Palladium wird bei 450 nm (Blaufilter) photometrisch an Hand einer Eichkurve ermittelt. — *Bei weniger als 0,01% Pd und größeren Eisengehalten* wird nach folgender *Vorschrift* verfahren: Die Probe wird in Königswasser gelöst, zur Trockne eingeengt und auf Zusatz von 10—20 ml Schwefelsäure (1:1) bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln erhitzt. Dann wird mit Wasser aufgenommen (wobei ein etwa vorhandener Rückstand durch Kaliumpyrosulfatschmelze in Lösung gebracht wird) und mit 19 ml Schwefelsäure (1:1) auf je 100 ml Lösung versetzt. Man erhitzt zum Sieden und fällt das anwesende Kupfer durch Zugabe von 20%iger Natriumthiosulfatlösung. (Ist kein Kupfer zugegen, so versetzt man zuvor mit etwas Kupfersulfat.) Der Kupfer und Palladium enthaltende Niederschlag wird abfiltriert und geglüht. Der ausgeglühte Rückstand, welcher Palladium in Form seines Oxides enthält, wird mit Ameisensäure aufgenommen und zur Trockne eingeengt. Dann versetzt man mit Königswasser, engt zur Feuchte ein, nimmt mit Wasser auf und verfährt weiter wie oben angegeben. — Als Variante verwenden Verff. statt I und KJ auch *Nitroso-R-Salz* zur Bildung eines gefärbten Palladiumkomplexes, indem sie die Dimethylglyoxim-Chloroformlösung des Metalles zur Trockne einengen und mit Königswasser zur Zerstörung des Oxims behandeln. Der Rückstand wird mit 10 ml konz. Salzsäure aufgenommen und zur Feuchte eingeengt. Die Chloride werden unter Erwärmen in Wasser gelöst, mit 10 ml einer 0,1%igen Lösung von Nitroso-R-Salz versetzt, erwärmt und nach Erkalten auf 100 ml aufgefüllt. Die rote Lösung wird dann mit Grünfilter photometriert und aus der gemessenen Extinktion der Gehalt an Palladium an Hand einer Eichkurve ermittelt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 467—471 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kombinat „Severonikel" (UdSSR). H. Wunderlich

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die Ausnützung der Radioisotope in der Arzneimittelkontrolle empfehlen J. Majer, M. Šaršúnová und J. Tölgyessy[1]. Kaliumsalze können durch Messung des $^{40}_{19}K$, dessen konstanter Gehalt in allen Kaliumverbindungen nachgewiesen ist, rasch und sicher bestimmt werden (Tabelle im Original). Andere Autoren (Zitate im Original) hatten künstliche Radioisotope in Form von Reagentien für die Analyse eingesetzt. In Anlehnung an diese Versuche führten Verff. radiometrische Titrationen mit $^{204}Tl_2SO_4$-Lösungen durch, mit denen der Jodgehalt von Lugolscher Lösung und anderen jodhaltigen Präparaten ermittelt werden konnte. In anderen Versuchsreihen bestimmten sie z. B. den Schwefelgehalt von Salben, die mit $^{35}_{16}S$ markiert waren; nach dessen Oxydation zu Sulfation wurde mit Bariumsalz gefällt. — Die Arbeit enthält Meßkurven und Tabellen mit Analysenwerten, ist jedoch ohne experimentelle Angaben.

[1] Schweiz. Apotheker-Ztg. **98**, 631—637 (1960). Pharmaz. Fakultät, Bratislava (ČSSR). K. Söllner

Um in ätherischen Ölen n-Alkohole von C_1—C_{12} sowie Menthol, Geraniol oder Citronellol nachweisen zu können, werden diese nach R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich[1] als *Azobenzolcarbonsäureester-(4)* auf paraffinimprägniertem Papier getrennt. — *Arbeitsweise.* 5 mMol Alkohol werden mit 7,25 mMol Azobenzolcarbonsäurechlorid-(4) in 20—50 ml trockenem Benzol gelöst. Nach Zusatz von 15 mMol Pyridin wird 2 Std am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Stehen über Nacht wird die Mischung in einen Scheidetrichter übergeführt, mit Benzol nachgespült und mit Wasser, dann mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser

und wieder mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen. Von einem etwaigen Niederschlag wird abzentrifugiert. Die organische Phase wird über Calciumchlorid getrocknet. Zur Vorreinigung dient eine Aluminiumoxidsäule, die Spuren freier Säure zurückhält. Das eingedampfte Eluat wird umkristallisiert. Zur Papierchromatographie dienen Schl. & Sch. 2043a-Bogen 30×30 cm, die durch eine 5%ige Lösung von Paraffinum liquidum in Toluol gezogen und an der Luft getrocknet werden. Dann werden 20 µl der 1%igen benzolischen Lösungen der Ester auf das imprägnierte Papier aufgetragen und die Bogen im Chromatographiergefäß mit der organischen Phase des Lösungsmittelgemisches (Methanol-Wasser-Heptan, 1000:72:250, g/g/v) 5—6 Std gesättigt. Anschließend chromatographiert man mit der wäßrigen Phase (6,7% Wasser enthaltendes Methanol). Zur Bestimmung einzelner Alkohole wird aufsteigend, zur Trennung mehrerer benachbarter oder höherer Glieder der homologen Reihe wird absteigend im Durchlauf gearbeitet. Die Flecke sind im UV-Licht sichtbar zu machen. Im Durchlaufchromatogramm dient Azobenzol als Bezugssubstanz bei einer Laufstrecke von 18,7 cm. Für die Alkohole von *Methanol* bis *Dodecanol* sowie *Geraniol* und *Citronellol* sind die R_x-Werte (bezogen auf Azobenzol) angegeben.

[1] Pharmazie **15**, 356—360 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Greifswald.

B. Rossmann

Die Bestimmung einiger quartärer Ammoniumsalze durch Titration ihrer Pikrate in Eisessig beschreiben K. Howorka und M. Hädicke[1]. Die Methode wurde mit *Nonyl-benzyl-dimethylammoniumbromid*, *Tridecyl-7-benzyl-dimethylammoniumchlorid (I)*, *Octadecyl-benzyl-dimethylammoniumbromid* und *Heptadecyl-9-benzyl-dimethylammoniumchlorid (II)* entwickelt und zur Untersuchung von *Zephirol*, *Quartolan* und *Hydramon* angewendet. — *Arbeitsweise.* Man löst 80 bis 100 mg Substanz in 5 ml Wasser, setzt 20 ml Pikrinsäurelösung (DAB 6), bei Substanz I und II außerdem 1 ml verd. Salzsäure, zu und erhitzt 1 Std (II 4,5 Std) auf dem siedenden Wasserbad. Man filtriert und wäscht dreimal mit je 5 ml Pikrinsäurelösung nach, ohne den Niederschlag quantitativ auf das Filter zu bringen. Man löst den auf das Filter gelangten Pikratniederschlag mit kleinen Mengen Aceton und läßt die Lösung sofort in den Fällungskolben abfließen. Man verdampft das Aceton, nimmt den Rückstand in 20 ml Eisessig auf und setzt 2 Tr. 0,1%ige Kristallviolett-Eisessiglösung zu. Man titriert mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig bis zum Umschlag nach Blaugrün.

[1] Pharm. Zentralhalle Deutschland **98**, 538—545 (1959). Staatl. Inst. f. Arzneimittelforschg., Jena.

Ursula Baumann

Cholin und Betain nebeneinander bestimmen O. Hrdý und S. Lochmanová[1], indem sie zunächst auf dem Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 in der OH-Form die Anionen (Chlorid, Tartrat) abtrennen und dann auf dem Kationenaustauscher Amberlite IRC 50 in der H-Form die freien Basen voneinander trennen. Die Bestimmung gelingt bei den Mengenverhältnissen 1:10 bis 10:1 von Betain und Cholin mit der Genauigkeit ± 4%. — *Ausführung.* Man löst höchstens 0,4 g des zu untersuchenden Gemisches in 10 ml Wasser, läßt die Lösung durch die Amberlite IRA 400-Säule laufen und wäscht 4mal mit 10 ml Wasser nach. Von den gewonnenen 50 ml (Meßkolben) Eluat entnimmt man eine Menge, die mindestens 0,03 g eines jeden Stoffes enthält, trägt auf die Amberlite IRC 50-Säule auf und wäscht mit Wasser nach. Das Eluat, das das gesamte Betain enthält, wird auf 100 ml aufgefüllt. Eine passende Menge des Eluates wird bei 100° C abgedampft, der Trockenrückstand in 50 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und nach Zusatz von 2 Tr. 1%iger Methylvioletlösung in Eisessig mit 0,05 n Perchlorsäurelösung in Eisessig zur blaugrünen Färbung titriert. 1 ml 0,05 n $HClO_4$-Lösung entspricht

0,007678 g Betainchlorid. — Das auf der Säule fixierte Cholin wird mit 50 ml 1 n Salzsäure eluiert, das Eluat wird unter gutem Durchmischen mit 15 ml gesätt. Ammoniumreineckatlösung versetzt. Nach 2 Std Stehen in der Kälte filtriert man durch ein tariertes Glasfilter G4, wäscht 3mal mit je 15 ml Waschlösung (2 ml gesätt. Reineckatlösung in 1000 ml Wasser) und trocknet bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz. Der Umrechnungsfaktor auf Cholinchlorid ist 0,5304, auf Cholintartrat 0,5993.

[1] Českoslov. Farmac. **9**, 335—339 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatl. Inst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. Stejskal

Zum schnellen papierchromatographischen Nachweis von Barbituraten beschreibt M. Ledvina[1] zwei Verfahren. Bei einem wird auf dem Papier Whatman Nr. 1 mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff oder mit einem Gemisch von beiden Lösungsmitteln gearbeitet. Nach dem Auftragen der Probe wird das Papier mit 50%iger äthanolischer Formamidlösung imprägniert, 20—30 min später in den Zylinder eingelegt und die mobile Phase (Chloroform) zugegeben. Man chromatographiert bei 20° C (nicht höher) 2—3 Std lang, trocknet dann 20 min bei 90—100° C und macht nach der früher beschriebenen Methode[2] sichtbar. — Bei dem zweiten Verfahren wird die Chromatographie durch Arbeiten bei höherer Temperatur beschleunigt. Als Lösungsmittel dient das Gemisch Amylalkoholkonz. Ammoniak (2:1). Es wird im dichtgeschlossenen Gefäß bei 40° C auf Whatman-Papier Nr. 1 gearbeitet. Dabei darf der Zylinderboden nicht überhitzt werden, sonst wird die Entwicklung durch Kondensierung der Dämpfe auf dem Chromatogramm gestört. Eine weitere Beschleunigung ergibt sich bei Verwendung von Butanol-Ammoniak als Laufmittel auf Whatman-Papier Nr. 4.

[1] Českoslov. Farmac. **9**, 333—335 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) I. Inst. f. medizin. Chem. u. Gerichtschem. Prag. — [2] Ledvina, M., B. Chundela, B. Večerek u. K. Kácl: Českoslov. Farmac. **4**, 386 (1955); vgl. diese Z. **154**, 398 (1957). Z. Stejskal

Zur papierchromatographischen Identifizierung und Bestimmung von Luminal und Diphenylhydantoin neben Phenuron in Tabletten löst man nach M. Serescu, N. Keim und V. Stoicescu[1] 0,4 g der gepulverten Tabletten im 50 ml-Meßkolben in Äthanol und ergänzt mit Äthanol zur Marke. Zum Vergleich dienen Lösungen von 0,015 g Luminal bzw. 0,04 g Diphenylhydantoin in je 50 ml Äthanol. Man bringt dann je 0,1 ml der drei Lösungen auf Whatman-Papier Nr. 1 und chromatographiert absteigend 12 Std lang mit dem Lösungsmittelgemisch 10%iges Ammoniak-Wasser-n-Butanol (70:30:100). Zur Identifizierung taucht man das Chromatogramm in eine 5%ige Quecksilber(II)-sulfatlösung, beläßt 2 min an der Luft, wäscht zweimal mit Wasser, dann je einmal mit Äthanol und Aceton, besprüht mit einer äthanolischen Lösung von Diphenylcarbazon und beläßt wieder an der Luft. In etwa 30 min auftretende violette Flecken beweisen die Anwesenheit von Luminal (R_f 0,6) bzw. Diphenylhydantoin (R_f 0,45). Zur quantitativen Bestimmung kann man die Flecken planimetrieren und mit den Standardflecken vergleichen.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 534 (1960) [Rumänisch]. A. Kurtenacker

Zur infrarotanalytischen Bestimmung von Erythrittetranitrat, Pentaerythrittetranitrat und Mannithexanitrat empfiehlt J. Carol[1] auf Grund von Gemeinschaftsuntersuchungen mehrerer Laboratorien folgende *Arbeitsweise: Herstellung der Standardlösungen.* Handelsübliche Absorbate werden mit Äther extrahiert, filtriert und im Luftstrom bei max. 50° C zur Trockne gedampft. Die isolierten Ester werden im Vakuumexsiccator 1 Std getrocknet und in Chloroform gelöst

(0,5 mg/ml). Da die reinen Ester explosiv sind, sollen nicht mehr als 10 mg verwendet werden. — *Probenvorbereitung.* Mindestens 20 Tabletten werden fein pulverisiert, eine etwa 25 mg Nitratester enthaltende Probemenge wird mit 5 ml Wasser in einen 125 ml-Scheidetrichter übergeführt und mit Schwefelsäure (1 + 9) deutlich angesäuert. — Bei *Abwesenheit von Phenobarbital* schüttelt man 4mal kräftig einige Minuten mit je 10 ml Chloroform aus und füllt die vereinigten organischen Phasen in einem 50 ml-Meßkolben auf. — Bei *Anwesenheit von Phenobarbital* wird die schwefelsaure Lösung im Scheidetrichter einige Minuten mit 15 ml Chloroform geschüttelt und die Chloroformschicht nach der Phasentrennung durch eine Glassäule (200 × 25 mm) gegeben, welche 4 ml m K_3PO_4-Lösung, auf 5 g Celite adsorbiert, enthält. Danach wird die wäßrige Lösung noch 3mal mit je 10 ml Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformauszüge ebenfalls durch die Kolonne geschickt. Die Eluate werden in einem 50 ml-Meßkolben gesammelt und mit Chloroform aufgefüllt. — *IR-Spektrophotometrische Bestimmung.* 5 ml der Auffüllung werden in einem 25 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Hilfe eines Luftstromes bei max. 50° C zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 5,00 ml Chloroform aufgenommen, gut verschlossen unter gelegentlichem Schütteln 30 min stehen gelassen und in 1 mm-Küvetten bei etwa 6,0 μ gegen Chloroform photometriert. — Zur Identifizierung des Esters wird ein anderer Teil der Auffüllung wie vorstehend zur Trockne gedampft und etwa 1 mg des Rückstandes mit 200 mg Kaliumbromid verrieben und hydraulisch gepreßt. Durch Aufnahme des Spektrums im Bereich 2—15 μ können die 3 Nitratester identifiziert werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 259—261 (1960). Div. Pharmac. Chem., Food and Drug Administ., Dep. Health, Educat., Welfare, Washington 25, D.C. (USA). H. Garschagen

Über Vorkommen und Nachweis von Tetramethylthiuramdisulfid in sterilisierten Lösungen beim Kontakt mit vulkanisiertem Gummi berichtet J. Schmid[1]. Es ist festgestellt worden, daß bei 2%iger Procainlösung, die sich in Durchstichfläschchen mit Kapsolutverschluß befand, beim Sterilisieren Thiuram aus den Gummi-Dichtungsscheiben in die Injektionslösung gelangt war. Das Thiuram bewirkt Hautentzündungen. Es wird vorgeschlagen, die Normierungsuntersuchungen[2] von Gummiverschlüssen um einen Thiuramnachweis[3] zu erweitern.

[1] Pharmazie **15**, 431—433 (1960). Zentralapotheke, Med. Akademie, Erfurt. — [2] Steiger, K., u. R. Dolder: Pharmac. Acta Helvetiae **29**, 342 (1954); vgl. diese Z. **147**, 441 (1955). — [3] Frey, H. E.: diese Z. **134**, 273 (1951).

Ursula Baumann

Die Summe von Thymol und Carvacrol im Thymian und Quendel und ihren ätherischen Ölen bestimmen J. Frgala und J. Knap[1] polarographisch nach vorangehender Kupplung mit p-Diazobenzolsulfonsäure. Beide Phenole geben eine gemeinsame Stufe. In Herba Thymi und Serpylli vorhandene weitere Phenole werden nicht miterfaßt. Der Bestimmungsfehler übersteigt nicht $\pm 2-3\%$. — *Ausführung.* 10 g *Droge* werden mit 100 ml Wasser, 5 g Weinsäure und 10 g Natriumchlorid gemischt und mit Wasserdampf destilliert, bis 500 ml Destillat (Meßkolben) übergegangen sind. Eine geeignete Menge des Destillates wird mit 0,2 m NaOH-Lösung neutralisiert, mit 10 ml Äthanol und mit der nötigen Menge der frisch bereiteten 0,025 m wäßrigen Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure[2] versetzt und mit Britton-Robinsonscher Pufferlösung p_H 7,5 auf das Volumen von 50 ml aufgefüllt. Nach 30 min wird polarographiert. Eine Probe mit Standardzugabe von Thymol wird ebenso behandelt. — Bei der *Bestimmung in ätherischen Ölen* arbeitet man mit der Einwaage von etwa 1 g in 30 ml Petroläther und schüttelt mit 30, 20, 20, 10, 10 ml 0,2 m NaOH-Lösung und füllt mit der 0,2 m Natronlauge

auf 100 ml auf. Eine passende Menge der Lösung wird mit Essigsäure auf p_H 7—8 eingestellt und dann wie oben weiterbehandelt.

[1] Československ. Farmac. **9**, 342—345 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Nationalbetrieb Galena, Komárov bei Troppau (Opava) (ČSSR). — [2] JINDRA, A., R. KALVODA u. R. ZÝKA: Čas. cesk. lék. **63**, 106 (1950). Z. STEJSKAL

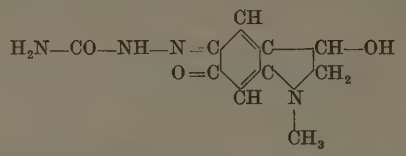
Zur Bestimmung von Capsaicin in Paprika (Fructus capsici) empfehlen C. CSEDÖ, M. HORVATH und S. NAGY[1] in erster Linie ein von P. SPANYAR angegebenes photocolorimetrisches Verfahren, bei dem die mit Diazobenzolsulfosäure erhaltene Rotfärbung gemessen wird. Die Fehler der Bestimmung liegen bei etwa $\pm$ 10%. Weitere Verfahren, die sich aber nur zu orientierenden Bestimmungen eignen, sind ebenfalls kurz beschrieben. — *Ausführung.* Man befeuchtet 1 g scharfen bzw. 4 g süßen Paprika mit 3 ml 57%igem Äthanol und schüttelt dann 2mal mit je 30 ml Äther aus. Aus dem ätherischen Extrakt wird das Lösungsmittel bei 45—50° C abdestilliert, der ölige Rückstand wird mit 4mal 5 ml 57%igem Äthanol und 30 ml Benzin in einen Scheidetrichter gespült. Man schüttelt dort mit 1 g Natriumchlorid und überführt die untere alkoholische Phase in einen Destillierkolben. Die Benzinphase wird einmal mit 57%igem Äthanol gewaschen. Die vereinigten schwach gelben äthanolischen Lösungen werden mit 5 ml 0,1 n Natronlauge versetzt, der Alkohol wird auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült. Man schüttelt hier mit 30 ml Äther aus, entfernt die wäßrige Phase und filtriert die ätherische Schicht über wasserfreies Natriumsulfat in eine Porzellanschale. Die wäßrige Schicht wird mit 20 ml Äther nachgewaschen. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand 3mal mit je 5 ml 57%igem Äthanol, der 1% NaCl enthält, in einen verschließbaren Kolben gespült. Die etwas trübe Lösung wird filtriert. Zur Capsaicinbestimmung werden folgende Lösungen in der angegebenen Reihenfolge gemischt: 0,5 ml einer Lösung von 0,35 g Sulfanilsäure in 100 ml 4%iger Essigsäure, 0,5 ml 0,35%ige Natriumnitritlösung, 57%iges Äthanol bis zum Gesamtvolumen von 7 ml, je nach Capsaicingehalt 1—7 ml des oben erhaltenen Filtrates, 4 ml 0,1 n Natronlauge und 6/8 ml 96%iges Äthanol. Nach dem Durchmischen und 5—10 min Stehen photometriert man im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53.

[1] Farmacia (Bucureşti) **8**, 435—440 (1960) [Rumänisch]. (Mit franz., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Lehrk. f. Pharmakognosie. A. KURTENACKER

Die nitritometrische Bestimmung einiger Sulfonamide in technischen Produkten unter Verwendung von Orange IV als innerem Indicator beschreiben R. VASILIEV, I. BURNEA, A. COSMIN und M. MANGU[1]. — *Ausführung.* Zur Bestimmung von *Sulfanilamid* in *Septazol*, *Natriumsulfacetamid* in *Fedrocain*, *Marfanil* in *Marfanil-Prontalbin* versetzt man eine etwa 0,20 g Sulfonamid entsprechende Menge der Probe mit 10—15 ml 1 n Salzsäure, fügt 1 g KBr und 0,4 ml Indicatorlösung (0,10 g Orange IV + 20 ml 1 n Salzsäure mit Wasser auf 100 ml ergänzt) zu und titriert mit 0,1 m Natriumnitritlösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Gelb. Die Titration muß in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsam unter starkem Schütteln erfolgen. Die Nitritlösung wird gegen reine Sulfanilsäure eingestellt. — Zur Bestimmung von *Sulfanilamid* in *Unguent. sulfamidat* und in *Sulfanil* erwärmt man die Einwaage vorsichtig mit 20 ml 10%iger Salzsäure, kocht etwa vorhandene Kohlensäure aus, gibt nach dem Erkalten 1 g KBr zu und verfährt weiter wie angegeben. Die mit dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Resultate stimmen überein mit den Zahlen, die sich bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung ergeben.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 422 (1960) [Rumänisch]. Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Arzneimittelkontrolle. A. KURTENACKER

Das Arzneimittel Adrenochromsemicarbazon (I) kann nach M. Steresçu und M. Popa[1] auf folgende Art in Tabletten oder Injektionen polarographisch auf 1% genau bestimmt werden: Man versetzt in einem 100 ml-Meßkolben eine 0,02 g I



I

entsprechende Menge der Tabletten oder der Injektionsflüssigkeit mit 1 ml 1%iger Gelatinelösung und ergänzt mit 10%iger Lithiumchloridlösung zur Marke (oder fügt 10 g Lithiumchlorid zu und füllt mit Wasser zur Marke auf). 5 ml der erhaltenen Lösung (die nicht filtriert werden muß) macht man durch 5 min langes Durchleiten von Stickstoff luftfrei und polarographiert von 0 bis −1 V (das Halbstufenpotential liegt bei −0,6 V).

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 489 (1960) [Rumänisch]. Chem.-pharmaz. Forsch.-Inst. Iasi (Rumänien). A. Kurtenacker

Über Methoden zur Bestimmung von p-Toluolsulfonyl-n-butylharnstoff (D 860) berichten P. Mesnard und R. Crockett[1]. *Direkte spektrophotometrische Methode.* D 860 besitzt bei 230 nm ein UV-Absorptionsmaximum, während es, im Gegensatz zu anderen Sulfonamiden, bei 280 nm nicht absorbiert (Kurven im Original). Man verwendet für die Aufnahme der Spektren Lösungen von 1−20 μg D 860/ml. — *Colorimetrische Verfahren. A.* In einem Reagensglas von 16×160 mm Größe versetzt man eine acetonische oder ätherische Lösung von 8,5−270 mg-% D 860 mit etwas Schwefelsäure, verdampft das Lösungsmittel bei Normaltemperatur im Vakuum, gibt dann 2 ml 0,1 n Natronlauge zu und versetzt nach 10 min mit 0,2 ml einer frisch bereiteten 3%igen wäßrigen Lösung von Diacetylmonoxim und mit 0,2 ml einer frisch bereiteten Lösung von 0,10 g N-Phenylanthranilsäure und 0,05 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser. Nach sorgfältigem Mischen läßt man die Reaktionslösung 30 min lang bei Normaltemperatur stehen, gibt dann 4 ml 88%ige Schwefelsäure zu, mischt gut, erwärmt 15 min im siedenden Wasserbad, kühlt, fügt 2 ml einer 3%igen wäßrigen Natriumacetatlösung und 1,4 ml dest. Wasser zu, mischt und kühlt wieder. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit 0,2 ml 1%iger wäßriger Kaliumpersulfatlösung, mischt, läßt 1 Std stehen und bestimmt in einer 2 cm-Küvette die Extinktion (E) der Lösung bei 530 nm gegen einen Leeransatz der Chemikalien. Der Gehalt der Analysenprobe an D 860 in Milligramm berechnet sich aus der Formel 639 · (E − 0,006). Die Fehlergrenze beträgt 2,5%. — *B.* 1 ml einer wäßrigen, 50−250 mg D 860/l enthaltenden Lösung versetzt man mit 4 ml 0,125 n Schwefelsäure und erwärmt 80 min im siedenden Wasserbad. Dann mischt man 1 ml des wieder gekühlten Reaktionsansatzes mit 2 ml auf +4° C gekühlter Pufferlösung (4,08 g KH_2PO_4 + 1,6 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ + 1 g Natriumacetat + 12,7 ml 10%iger Natronlauge + Wasser zu 100 ml) (p_H 8), versetzt anschließend mit 0,20 ml einer Lösung von 0,5 g p-Nitranilin in 100 ml n Salzsäure und läßt 30 min lang bei +4° C stehen. Nach weiterem Zusatz von 2 ml 10%iger Natronlauge bestimmt man die Extinktion der Reaktionslösung bei 512 nm gegen einen Leeransatz der Reagentien und vergleicht mit einer auf analoge Weise aufgestellten Eichkurve. — *C.* Man hydrolysiert 1 ml einer 100−800 mg D 860/l enthaltenden Lösung wie bei *B.*, gibt nach dem Kühlen 1 ml 5%iger Natriumcarbonatösung zu, versetzt dann mit 0,5 ml 0,5%iger wäßriger Natrium-Naphthochinon-

sulfonatlösung und stellt die Mischung 5 min lang in ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlen fügt man 0,5 ml Pufferlösung (25 g Natriumacetat + 250 ml Essigsäure + Wasser zu 1000 ml) zu, versetzt weiter mit 0,75 ml 4%iger wäßriger Natriumthiosulfatlösung, mischt und bestimmt die Extinktion bei 465 nm. — *D.* 1 ml einer 20—200 mg D 860/l enthaltenden Lösung säuert man mit 0,2 ml n Salzsäure an, schüttelt mit 5 ml Isoamylacetat durch und zentrifugiert. 4 ml der organischen Phase versetzt man mit 1 ml 0,1%iger Lösung von 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol in Amylacetat, hält 30 min im siedenden Wasserbad, kühlt und ermittelt die Extinktion bei 350 nm. — *E.* 1 ml einer bis zu 60 mg D 860/l enthaltenden wäßrigen Lösung versetzt man mit 0,2 ml n Salzsäure, schüttelt mit 5 ml Isoamylacetat durch, zentrifugiert und gibt zu 4 ml der organischen Phase 1 ml 0,04%iger Pikrinsäurelösung in Isoamylacetat. Nach 10 min langem Erhitzen im siedenden Wasserbad kühlt man und photometriert bei 412 nm. Die Extinktion einer Mischung von 1 ml Pikrinsäurelösung und 5 ml Isoamylalkohol muß abgezogen werden. — Zur *Bestimmung von D 860 in Tabletten* extrahiert man diese nach dem Pulvern mit 0,01 n Natronlauge und verfährt weiter nach einer der angeführten Methoden. In *Körperflüssigkeiten* ermittelt man D 860 nach der Technik von H. Spingler und F. Kaiser[2] oder nach A. A. Forist, W. L. Miller, J. Krake und W. A. Struck[3]. — Die Arbeit enthält die Formulierungen der angeführten Reaktionen, Absorptionskurven und Diagramme.

[1] Chim. analytique **42**, 346—354 u. 381—387 (1960). Fac. Méd. Pharmac., Bordeaux (Frankreich). — [2] Arzneimittelforsch. **6**, 760 (1956); vgl. diese Z. **158**, 464 (1957). — [3] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **96**, 180 (1957). K. Söllner

Für die Bestimmung von Veratensin (Germerin) in Tabletten und Ampullen auf Grund der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure verfährt man nach M. Stirescu und V. Pelloni[1] wie folgt: Aus Tabletten extrahiert man das Veratensin zunächst in Form des Acetates mit Wasser, um es von Tablettenbestandteilen zu trennen, die die Farbreaktion stören. Die wäßrige Lösung macht man mit Ammoniak alkalisch und extrahiert die freie Base mit Chloroform. Eine etwa 80 μg Veratensin entsprechende Menge des Chloroformextraktes verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit konz. Schwefelsäure auf, überführt in eine graduierte Proberöhre und ergänzt mit der Säure auf 6 ml. In eine zweite Proberöhre kommen 6 ml einer Lösung von reinem Veratensin in konz. Schwefelsäure (2 mg in 150 ml Säure). Man taucht die Röhren 3 min lang in ein kochendes Wasserbad und mißt nach dem Abkühlen bei 530 nm gegen Wasser. — Von Injektionslösungen macht man 5—10 ml mit Ammoniak alkalisch, extrahiert mit Chloroform und verfährt weiter wie bei den Tabletten.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 533—534 (1960) [Rumänisch]. A. Kurtenacker

Über die Betriebskontrolle von Insulinlösungen mittels Papierchromatographie und spektralphotometrischer Auswertung berichten A. Rückert und J. Schöne[1]. Die handelsüblichen Lösungen werden original verwendet, die *Protamin-Zink-Insulin-Suspension* mit etwas Salzsäure auf p_H 3 eingestellt, wodurch eine klare Lösung entsteht. Man trägt 0,05 ml der Probe auf Schl. & Sch.-Papier 2043 b, 5 cm vom unteren Rand entfernt, auf. Gleichzeitig läßt man zwei Standardlösungen mitlaufen, die 10% stärker bzw. schwächer sind, als die Probe. Man läßt trocknen und chromatographiert aufsteigend 6 Std bei Zimmertemperatur mit 2-Butanol-1%iger Essigsäure (1:1). Man trocknet die Bogen bei Zimmertemperatur und taucht sie 20 min in eine 1,0%ige Bromkresolgrünlösung in 1%iger wäßriger Sublimatlösung. Den überschüssigen Farbstoff wäscht man dreimal je 5 min mit 1%iger Essigsäure aus. Nach dem Trocknen schneidet man die Flecke aus und

eluiert sie 3 Std mit 5,0 ml 0,01 n Natronlauge. Man mißt die Extinktion in 10 mm-Küvetten bei 620 nm gegen eine Leerküvette. Die Werte werden aus einer Eichkurve entnommen.

[1] Pharmazie **15**, 442—446 (1960). Insulin-Abt. des VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof. URSULA BAUMANN

Vergleichende Bestimmungen der Herzwirksamkeit von Digitalis purpurea unter Anwendung biologischer und chemischer Methoden führten D. G. CONSTANTINESCU, M. CONSTANTINESCU, V. CALCANDI, J. CIROPOL und V. PAPA[1] durch. Verff. ermittelten zunächst von 7 Proben der gleichen Droge, die vorher unterschiedlichen Vorbehandlungen, wie Temperatureinwirkungen und Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (Einzelheiten nicht angegeben) unterzogen worden waren, sowie von 5 weiteren Proben von Digitalisblättern anderer Herkunft nach III[e] Étalon International[2] die Herzwirksamkeit am Meerschweinchen. Anschließend bestimmten sie in den gleichen 12 Proben im wesentlichen nach den papierchromatographischen Verfahren von G. LIGETI[3] und F. KAISER[4] deren Gehalt an *Purpurea-Glykosiden A* (PA), *Glucogitaloxin* (GG), *Purpurea-Glykosiden B* (PB), *Digitoxin* (D), *Gitaloxin* (Gl), *Gitoxin* (G), *nicht identifizierten Glykosiden* (GR), *Digitalinum verum* (DV), *Verodoxin* (V) und *Strospesid* (S). Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate lassen erkennen, daß keine direkte Beziehung zwischen dem auf chemischen Wege ermittelten Gesamt-Glykosidgehalt einer Digitalisdroge und ihrer biologischen Herzwirksamkeit besteht, wenngleich der Gehalt an primären Glykosiden einen wesentlichen Einfluß auf die Gesamtwirkung auszuüben scheint. Verff. kommen bei Betrachtung der Einzelergebnisse ihrer Untersuchungen zu dem Schluß, daß es, wenn das Verhältnis der biologischen Wirksamkeit der einzelnen Glykosidfraktionen zu der des Digitoxin als Bezugssubstanz (= 1) ermittelt wird, möglich sein müßte, die Herzwirkung einer Droge aus den Mengen der in ihr bestimmten Einzelfraktionen nach folgender Formel zu berechnen: Wirkungsgrad $= a \cdot \mathrm{PA} + b \cdot \mathrm{GG} + c \cdot \mathrm{PB} + d \cdot \mathrm{GR} + e \cdot \mathrm{DV} + f \cdot \mathrm{D} + g \cdot \mathrm{Gl} + h \cdot \mathrm{G} + i \cdot \mathrm{V} + j \cdot \mathrm{S}$, wenn mit den Kleinbuchstaben das Wirkungsverhältnis der betreffenden Fraktion gegenüber der Wirkung von D (Wirkungsfaktor) ausgedrückt wird.

[1] Ann. pharmac. franç. **18**, 324—328 (1960). Inst. Rech. pharmac. Contr. Médicaments, Bukarest (Rumänien). — [2] Bull. O. M. S. No 2, 1950, Annexe No 1. — [3] Pharmazie **12**, 433 (1957). — [4] Chem. Ber. **88**, 556 (1955); vgl. diese Z. **150**, 128 (1956). K. SÖLLNER

Zur Bestimmung der cancerostatischen Substanz 6-(δ-Carboxybutyl)-thiopurin (Buthiopurin) haben F. JANČIK, B. KAKÁČ und B. BUDĚŠÍNSKÝ[1] drei Methoden ausgearbeitet. *1. Argentometrische Bestimmung.* Man löst 300—400 mg Buthiopurin in 25 ml 2 n Salpetersäure, gibt 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung zu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und filtriert. In 50 ml des Filtrates wird der Silberüberschuß mit 0,1 n Kaliumrhodanidlösung visuell [Eisen(III)-ammoniumsulfat als Indicator] oder potentiometrisch zurücktitriert. Unter denselben Arbeitsbedingungen wird ein Blindversuch durchgeführt. 1 ml 0,1 n KSCN-Lösung entspricht 25,228 mg wasserfreiem Buthiopyrin. — *2. Alkalimetrische Bestimmung.* Es wird mit Kaliummethylat in Dimethylformamidmedium titriert. Dabei verhält sich Buthiopurin wie eine zweibasische Säure. Zur Ausführung neutralisiert man 10 ml Dimethylformamid in Stickstoffatmosphäre (CO_2-Gehalt der Luft stört) mit 0,1 n Kaliummethylatlösung (0,3 ml gesätt. wasserfreie Benzollösung von Azoviolett als Indicator), gibt 40 bis 120 mg Probe zu und tritiert mit 0,1 n Kaliummethylatlösung aus einer Mikrobürette bis zur ersten rein blauen Färbung. 1 ml 0,1 n Kaliummethylat entspricht 12,615 mg Buthiopyrin. Diese Methode kann zur Bestimmung von Tabletten benutzt

werden. Unter Anwendung einer Glaselektrode und einer gesätt. Kalomelelektrode kann man auch potentiometrisch titrieren. — *3. Spektrophotometrische Bestimmung.* Buthiopyrin besitzt im UV-Bereich zwei Absorptionsmaxima bei 225 und 299 nm in 0,1 n salzsaurer Lösung. Die Absorption bei der kürzeren Wellenlänge eignet sich nicht zur Bestimmung, weil sie durch Verunreinigungen bzw. durch die Tablettenmasse beeinflußt wird. *Ausführung.* Etwa 100 mg Buthiopyrin werden in 40 ml verd. (1:1) Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung füllt man 5 ml mit 0,1 n Salzsäure auf 25 ml auf und mißt in 1 cm-Quarzküvetten bei 299 nm. Wenn die Anwesenheit von 6-Mercaptopurin bewiesen werden soll, mißt man noch bei 327 nm. Die Reinheit in Prozent wird entweder aus der Eichkurve entnommen oder unter Zugrundelegung des Wertes $E^{1\,\%}_{1\,cm} = 630$ bei 299 nm berechnet. Zur Bestimmung in Tabletten schüttelt man die einer Tablette (500 mg Buthiopurin) entsprechende Menge gepulverter Probe mit 100 ml Salzsäure (1:1), läßt 30 min stehen, füllt mit Wasser auf 250 ml auf, verdünnt 5 ml dieser Lösung auf 100 ml mit Wasser, entnimmt davon 2,5 ml, füllt mit 0,1 n Salzsäure auf 25 ml auf und mißt bei 299 nm. Bis zu 10% 6-Mercaptopurin stören die Bestimmung von Buthiopurin nicht. Kleine Mengen von 6-Mercaptopurin können jodometrisch bestimmt werden, wobei das Buthiopurin nicht stört.

[1] Československ. Farmac. **9**, 329—333 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem. Prag. Z. Stejskal

Alkaloide. *Die komplexometrische Titration von Theophyllin (Tp)* kann nach den Angaben von Z. Blagojević, P. Bradić und M. Bunović[1] nach folgendem *Verfahren* durchgeführt werden: Man löst 100 mg Tp nach 4stündigem Trocknen bei 100° C in 100 ml Methanol, versetzt 1—2 ml dieser Lösung (genau gemessen) mit 10 ml 5‰iger methanolischer Lösung von neutralem Kupferacetat, zentrifugiert nach 3stündigem Stehen der Fällung 15 min lang mit 1500 U/min und dekantiert die blanke Flüssigkeit. Den Rückstand schlämmt man 3mal mit je 12 ml Methanol auf, zentrifugiert jedesmal und trocknet anschließend den Rückstand 30 min lang bei 100° C. Nun löst man den trockenen Niederschlag in 3 ml verd. Essigsäure, gibt 3 ml einer wäßrigen Lösung von 125 g Natriumacetat in 500 ml dest. Wasser zu, erwärmt die Lösung zum Sieden, gibt α-Pyridyl-azo-β-naphthol als Indicator zu und titriert heiß mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Gelb. 1 ml Maßlösung entspricht 0,018 g wasserfreiem Theophyllin. Bei Einsatz von etwa 2 mg Tp beträgt der Fehler ± 1,5%. Sinngemäß läßt sich Tp indirekt durch Ermittlung des bei der Fällung verbleibenden Kupferüberschusses bestimmen, indem man die vereinigten Fäll- und Waschlaugen nach Zusatz von je 3 ml verd. Essigsäure und Natriumacetatlösung nach dem beschriebenen Verfahren bearbeitet. Der Farbumschlag verläuft in diesem Falle von Violett nach Grün. Auch hierbei beträgt der Fehler ± 1,5%.

[1] Schweiz. Apoth.-Ztg. **98**, 654—657 (1960). Inst. Pharm. chim., Fac., Pharmac., Belgrad (Jugoslawien). K. Söllner

Für die Bestimmung von Coffein im Extrakt der Colasamen oder in diesen selbst unter Anwendung von Ionenaustauschern gibt W. Kamp[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* Man löst etwa 3 g (genau gewogen) Colaextrakt in 50 ml 0,1 n Salzsäure, filtriert die Lösung über Watte und gibt das Filtrat auf die Spitze einer Säule von 30 ml Dowex 50 × 2 (100—200 mesh), die man vorher durch Waschen mit 0,1 n Salzsäure aktiviert hatte. Zuerst wäscht man die Säule nach Eindringen der Analysenlösung mit 250 ml 0,1 n Salzsäure, dann mit 100 ml dest. Wasser nach, wodurch die Verunreinigungen entfernt werden und verwirft die Auszüge. Zur Gewinnung des Coffeins läßt man anschließend 300 ml einer 0,1 m Lösung von Ammonium-

acetat in 1 n Essigsäure durch die Kolonne laufen. Die ersten 100 ml des Eluates sind frei von Coffein, die nachfolgenden 200 ml dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Nach Auflösen des Abdampfrückstandes in 50 ml 2 n Ammoniak läßt man diese Lösung eine mit 2 n Ammoniak vorbehandelte Säule von 30 ml Dowex 1 × 2 (100—200 mesh) passieren und wäscht daraufhin mit weiteren 150 ml 2 n Ammoniak nach. Nach dem Eindampfen dieses Eluates auf dem Wasserbad erhält man das gesuchte Coffein in reiner Form mit FP 232° C. *Zur Ermittlung des Coffeingehaltes von Colanüssen* extrahiert man 5 g des gepulverten Samens erschöpfend mit Chloroform, entfernt dieses aus dem Extrakt durch Abdampfen, nimmt den Trockenrückstand in 50 ml 2 n Ammoniak auf und verfährt weiter wie beschrieben (Wertetabellen im Original).

[1] Pharmaz. Weekbl. **95**, 481—486 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Farmaceut. Lab., Rijksuniv. Utrecht (Niederlande). K. Söllner

Für die titrimetrische Bestimmung von Chinin (Ch) als Pikrat allein oder in Kombination mit anderen Arzneistoffen geben M. Hädicke und K. Howorka[1] folgende *Arbeitsvorschriften: A. Ch-hydrochlorid.* Man löst 30—40 mg des Alkaloidsalzes (genau gewogen) in 10 ml 0,25 n Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit 20 ml gesätt. wäßriger Pikrinsäurelösung (PSL), läßt $^1/_2$—1 Std lang unter häufigem kräftigem Umschütteln stehen und saugt die gebildete Fällung durch ein Allihnsches Rohr 15aG3 oder 15aG4 ab, ohne den Niederschlag vollständig auf das Filter zu bringen. Dann wäscht man Fällungskolben und Filter 2mal mit je 10 ml PSL, löst nach scharfem Absaugen das im Filter befindliche Ch-pikrat in Aceton, bringt diese Lösung quantitativ in den Fällungskolben und verdampft das Lösungsmittel. Den Abdampfrückstand nimmt man unter leichtem Erwärmen in 20 ml Eisessig auf und titriert nach Zugabe von 2 Tr. 0,1%iger Kristallviolett-Eisessiglösung mit 0,1 n Perchlorsäure-Eisessiglösung bis zum Auftreten einer reinen Blaufärbung. 1 ml 0,1 n Perchlorsäure-Eisessiglösung = 19,83 mg Ch. — *B. Ch in Novalgin-Chinin.* Man löst 3—4 Dragees in Wasser, fügt 12,5 ml 1 n Schwefelsäure zu, füllt die Lösung mit Wasser auf 50 ml auf, filtriert, schüttelt 10 ml des Filtrates mit 20 ml PSL durch und verfährt wie unter *A.* angegeben. — *C. Ch in Citochalchin-Ampullen* (mit Calciumgluconat). Man versetzt 5 ml Ampullenflüssigkeit mit 12,5 ml 1 n Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, schüttelt 10 ml der Verdünnung mit 20 ml PSL durch und verfährt nach dem Absaugen des Niederschlages wie bei *A.* — *D. Ch-sulfat* (0,1 g) neben 0,1 g *Ascorbinsäure* und 0,5 g *Acetylsalicylsäure in Pulvis antiinfectiosus RF 59.* Man schüttelt 2 Pulver mit 30 ml Wasser, füllt nach Zugabe von 12,5 ml n Schwefelsäure mit Wasser auf 50 ml auf, filtriert von der ungelösten Acetylsalicylsäure ab und verwendet 10 ml des Filtrates für die Ch-Bestimmung nach der beschriebenen Methode. — *E. Ch in Cardiazol-Chinin.* Man arbeitet nach dem unter *D.* beschriebenen Verfahren (Wertetabellen im Original).

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 312—317 (1960). Staatl. Inst. Arzneimittelprüf. Jena. K. Söllner

---

5. Toxikologische Analyse

Eine Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion von Giften aus Eingeweiden beschreiben A. S. Curry und S. E. Phang[1]. Man extrahiert mit Alkohol unter vermindertem Druck, hier Barbiturate, Alkaloide und Glykoside. — *Arbeitsweise. 1. Extraktion.* Man zerreibt das Gewebe mit 95%igem Alkohol und füllt den Brei in

das Extraktionsgefäß *A* ein (Abb. 1). Für Proben von 100—150 g verwendet man einen 1 l-, für 500 g einen 2 l-Kolben. Dann füllt man mit Alkohol gerade so weit auf, daß die Flüssigkeit nach *B* überläuft. *B* ist mit absol. Alkohol gefüllt. Während des Versuchs fällt hier Eiweiß aus. Kolben *C* (500 ml oder 1 l, enthält später den Extrakt) wird bis 2,5 cm unter dem seitlichen Ansatz mit 95%igem Alkohol gefüllt, die Gummiverbindungen R_1 und R_2 werden angebracht und die Capillaren L_1 und L_2 eingesetzt. An *T* wird eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, der Druck soll 10 cm Quecksilber betragen. *C* steht in einem Wasserbad von 80° C. Die erschöpfende Extraktion dauert 2 Std. — *2. Barbiturat.* Man zerreibt 100 g der zu untersuchenden Leber und 2 g Weinsäure in Äthanol und extrahiert. Dann filtriert man den Inhalt

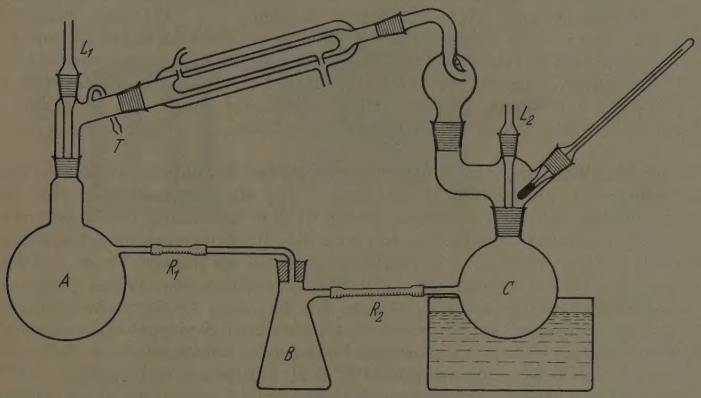


Abb. 1. Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion von Giften aus Eingeweiden nach CURRY und PHANG

von *B* und *C* durch ein Whatman-4-Filter und dampft das Filtrat bei 15 mm Quecksilber auf etwa 10 ml ein. Man setzt 100 ml 0,5 n Schwefelsäure zu, filtriert und extrahiert das Barbiturat mit 200 ml Äther (Extrakt 1). Die ätherische Lösung schüttelt man mit 20 ml 5%iger $NaHCO_3$-Lösung, dann 2 mal mit je 20 ml 2,5%iger Natronlauge aus, säuert die wäßrigen Lösungen an und extrahiert erneut mit Äther. Man dampft den Ätherextrakt ein und bestimmt das Barbiturat spektrophotometrisch[2]. — *3. Alkaloid (Chinin, Morphin, Atropin, Cocain).* Die Gewebeproben werden wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die wäßrige Phase von Extrakt 1 wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und nacheinander mit Äther und Chloroform-Isopropanol (5:1) ausgeschüttelt. Den Ätherextrakt dampft man zur Trockne ein, nimmt in 0,1 n Schwefelsäure auf und bestimmt Chinin (347 nm) und Cocain (233 nm) spektrophotometrisch in aliquoten Teilen. Zur Atropinbestimmung chromatographiert man einen aliquoten Teil des Ätherextraktes nach der Methode von CURRY und POWELL[3] und weist die Substanz mit dem Dragendorff-Reagens nach. Zur Morphinbestimmung chromatographiert man den Chloroform-Isopropanol-Extrakt ebenso und weist das Morphin mit dem Marquis-Reagens nach. — *4. Glykoside (Digoxin und Solanin).* Das Äthanol aus *B* und *C* wird auf 10 ml eingedampft, 100 ml Wasser und 10 ml verd. Schwefelsäure werden zugesetzt, und die trübe Lösung wird filtriert. Man bringt das Filtrat auf p_H 5 und extrahiert das Digoxin mit 2 mal 100 ml Chloroform, macht die wäßrige Phase mit Ammoniak alkalisch und schüttelt das Solanin mit warmem Pentanol aus. Den Digoxin-Extrakt dampft man

ein, löst den Rückstand in 70%igem Äthanol und chromatographiert mit Chloroform-Methanol-Wasser (10:2:5) (organische Phase)[4] oder Chloroform-Benzol-Wasser (65:35:50) + 7,5 ml Methanol (organische Phase)[5]. Zum Nachweis besprüht man mit 5%iger m-Dinitrobenzollösung in Benzol. Man erhitzt dann das Chromatogramm 15 min auf 80° C und taucht es in 20%ige Natronlauge; je nach Lösungsmittelgemisch erhält man einen blauen Fleck bei R_f 0,71 oder 0,32. Außerdem kann man auch mit 5%iger Trichloressigsäure oder 20%iger Antimontrichloridlösung in alkoholfreiem Chloroform besprühen und das Papier jeweils 3 min auf 80° C erhitzen. Der Solaninextrakt wird nach[6] chromatographiert und die Substanz mit Clarke-Reagens (1%iger Paraformaldehyd in konz. Phosphorsäure) nachgewiesen.

[1] J. Pharmac., Pharmacol. **12**, 437—441 (1960). Home Office Forensic Sci. Lab., Harrogate, and Dept. of Chem., Singapur. — [2] Walker, Fisher u. McHugh: Amer J. clin. Pathol. **18**, 451 (1948). — [3] Curry, A. S., u. H. Powell: Nature (London) **173**, 1143 (1954); vgl. diese Z. **145**, 317 (1955). — [4] Svendsen, A. B., u. K. B. Jensen: Pharmac. Acta Helvetiae **25**, 251 (1950). — [5] Silberman, H., u. R. H. Thorp: J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 438 (1953); vgl. diese Z. **150**, 129 (1956). — [6] Clarke, E. G. C.: Nature (London) **181**, 1152 (1958). Ursula Baumann

Die Identifizierung von Erdölprodukten in der Gerichtschemie durch Gaschromatographie behandelt D. M. Lucas[1]. Für die Untersuchung wird ein Gaschromatograph der Fa. Beckman, Modell GC-2 in Verbindung mit einem 1 mV-Schreiber „Elektronik" der Fa. Brown verwendet. Die Kolonnenfüllung besteht aus Firebrick C-22 (Beckman L.-Nr. 17449) mit Siliconöl als flüssiger Phase. Die Einführung der Proben erfolgt mit dem Beckman Flüssigkeits-Prober (Beckman L.-Nr. 22400). Als Trägergas dient Helium. Die Trennung der Gemische erfolgt bei dieser Säule vorwiegend auf Grund der unterschiedlichen Siedepunkte der einzelnen Glieder homologer Reihen. Als günstigste Bedingungen werden ermittelt: Substanzmenge: 0,01 ml; Kolonnentemperatur: 100° C für Fahrbenzin und Naphtha, 160° C für Dieselöl und Heizöl; Trägergasgeschwindigkeit: 62 ml/min bei einem Einlaßdruck von 1,8 kg/cm²; Detektor-Stromstärke: 270 mA. Es werden die Normal- und Super-Qualitäten von 14 *Fahrbenzinsorten*, 3 Qualitäten von *Flugbenzin*, 3 Sorten von *Fußbodenreinigern* und je eine Sorte *Naphtha*, *Kerosin*, *leichtes Heizöl*, *Heizöl*, *Dieselöl* und *Varsol* untersucht. Alle Produkte lassen sich leicht auf Grund ihrer verschieden hohen Anteile an leicht-, mittel- und hochsiedenden Komponenten voneinander unterscheiden. An Hand von drei Beispielen wird die Leistungsfähigkeit der Analysenmethode für Nachweis und Identifizierung von Erdölprodukten bei *Brandstiftungen* aufgezeigt.

[1] J. forensic Sci. **5**, 236—247 (1960). The Attorney General's Lab., Toronto, (Canada). O. Abel

Die Vorteile der zerstörungsfreien IR- und Röntgenanalyse für Farben und plastische Massen in der forensischen Analyse diskutiert W. R. Heilmann[1]. Nach einem Überblick über die bekannten Mikromethoden der IR-Spektroskopie wird an einem Beispiel die Identifizierung kleinster Probenmengen eines Styrol- und Alkydharzes für die Kriminalistik ausführlich behandelt. Die IR-Spektren von *Alkyd-*, *Nitrocellulose-* und *Methacryllacken* sind angegeben. Für die zerstörungsfreie Röntgenanalyse an Hand von Debye-Scherrer-Diagrammen geben die Verf. die *Unterscheidungsmöglichkeit* von *Rutil-Anatas-Pigmenten und von verschieden hergestellten Bleichromaten* an. Die Arbeit enthält die ausphotometrierten Röntgendiagramme der genannten Pigmente.

[1] J. forensic. Sci. **5**, 338—345 (1960). 3111 Helsel Drive Silver Spring, Md. (USA). H. Specker